

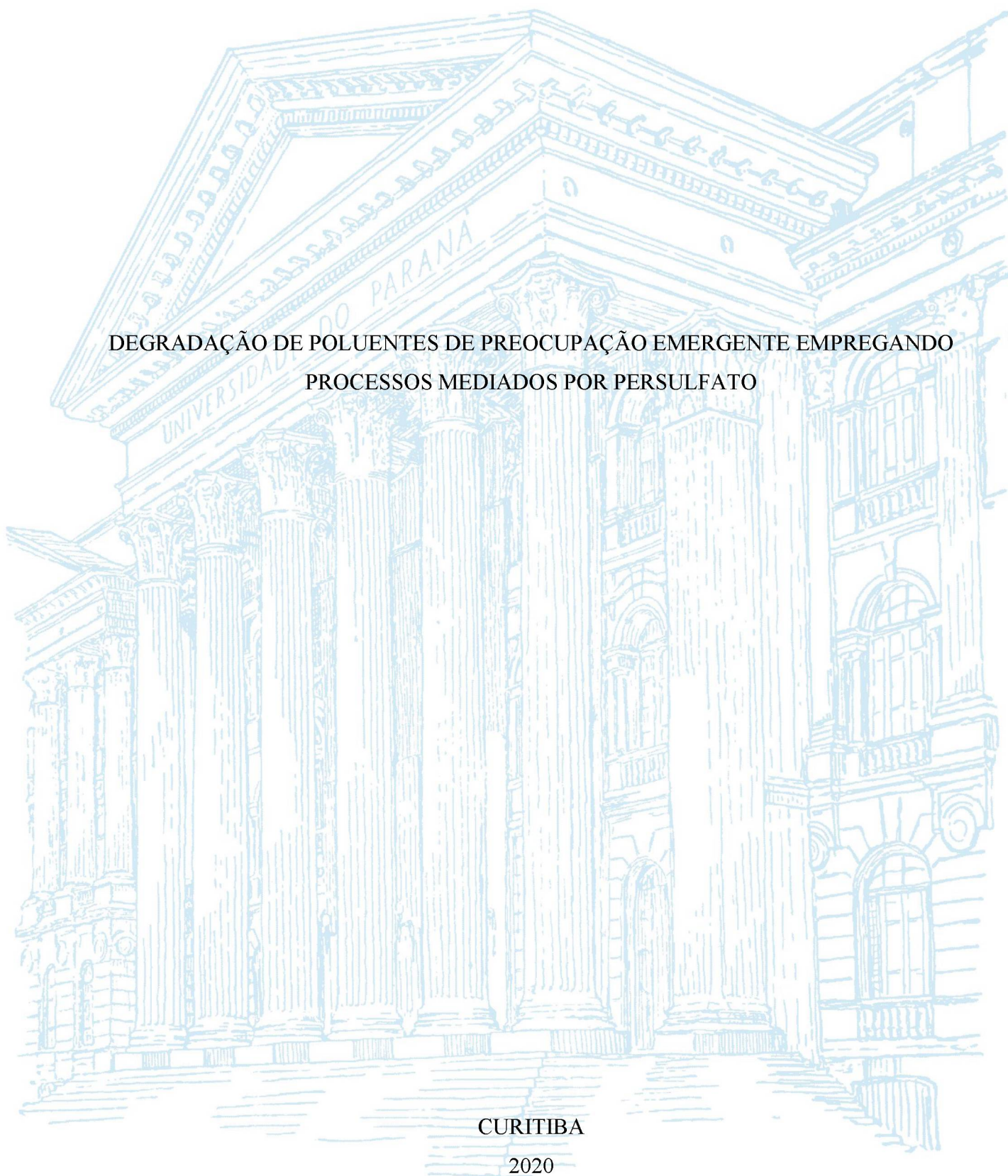
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA OPIS BASILIO

DEGRADAÇÃO DE POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EMPREGANDO
PROCESSOS MEDIADOS POR PERSULFATO

CURITIBA

2020



AMANDA OPIS BASILIO

DEGRADAÇÃO DE POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EMPREGANDO
PROCESSOS MEDIADOS POR PERSULFATO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

Coorientador: Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B312d

Basilio, Amanda Opis

Degradação de poluentes de preocupação emergente empregando processos mediados por persulfato [recurso eletrônico] / Amanda Opis Basilio. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Orientador: Patricio Peralta Zamora.

Coorientador: Ronny Rocha Ribeiro.

1. Poluentes. 2. Oxidação. 3. Degradação ambiental. 4. Eliminação de resíduos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zamora, Patricio Peralta. III. Ribeiro, Ronny Rocha. IV. Título.

CDD: 363.739

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **AMANDA OPIS BASILIO** intitulada: **DEGRADAÇÃO DE POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EMPREGANDO PROCESSOS MEDIADOS POR PERSULFATO**, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Outubro de 2020.

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ANDREA PINTO DE OLIVEIRA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS)

Dedico este trabalho à comunidade científica brasileira que,
por amor, não se cansa de lutar pela pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marcelo e Geziane, que sempre me apoiaram nas escolhas que fiz e não mediram esforços para me suportar durante essa trajetória. Também agradeço à minha família: minha irmã, meu avô e Victor, que sempre me motivaram.

Ao meu orientador, professor Patricio Peralta-Zamora, pela paciência incessante em sanar as inúmeras dúvidas que tive. Além disso, agradeço pela oportunidade de dividir um trabalho prazeroso de ser realizado, que assim se desenvolveu principalmente em função do carisma, do cuidado e do carinho que o professor tem pelos alunos e pela pesquisa. Esse foi um dos grandes presentes que o mestrado me proporcionou: trabalhar com você.

Ao meu coorientador, professor Ronny Rocha Ribeiro, que aceitou esse desafio mesmo sabendo que eu não tinha qualquer conhecimento prévio sobre espectroscopia de EPR e que também participou assiduamente de todos os aspectos do trabalho. Sua contribuição foi valiosa.

Ao professor Gilberto Abate, pela dedicação na correção do projeto de mestrado e pelas carinhosas palavras proferidas na banca de qualificação, bem como pela minuciosa leitura e contribuição no referido exame.

Ao professor Márcio Bergamini, pela leitura e correção do relatório anual.

À professora Andrea Pinto de Oliveira, pela leitura cuidadosa e pelas excelentes contribuições feitas ao trabalho no exame de qualificação. Meus agradecimentos se estendem a ela pelo pronto aceite em avaliar o trabalho na defesa, especialmente em função do delicado momento que estamos vivendo.

À professora Camila Costa de Amorim Amaral, pelo duplo aceite em avaliar o trabalho na defesa. A professora prontamente se dispôs a avaliar o trabalho quando ainda estávamos imaginando que esse rito ocorreria na forma tradicional, presencialmente; porém, com toda a mudança de cenário, ainda assim ela aceitou compor a banca de defesa.

Ao professor Eduardo Hindi, que se tornou um pai acadêmico e um amigo para a vida. Agradeço pela oportunidade de tê-lo como professor e amigo.

A todos os professores, pelos quais tenho enorme admiração e que são inspirações para mim, seja na docência, na pesquisa ou na extensão. Pelo trabalho árduo e essencial que desempenham, mesmo com recursos sempre limitados.

Às minhas amigas Thaís e Mary, que fizeram com que a jornada da graduação fosse mais suave e divertida, e por sempre estarem dispostas a me ouvir e me aconselhar. Obrigada pela amizade.

Aos meus amigos, Danilo e Ronny, que são um dos maiores presentes que recebi da universidade. Expresso aqui minha admiração por vocês e minha gratidão pela nossa amizade.

À menina Elisa que, com sua doçura, trouxe paz aos momentos de tempestade. Agradeço pela sua amizade.

Às minhas amigas, Alecsandra, Beatriz, Jéssica, Larissa, Naiara, Priscila, Rayta, Renata e Sheisa. Ao ingressar no laboratório, não fui apresentada a colegas de trabalho, mas presenteada com amigas para toda a vida. Palavras não serão suficientes para agradecê-las pelo carinho e cuidado que tiveram comigo durante esses anos. Obrigada.

À Daniele Firak, que é, para mim, uma cientista inspiradora por sua sede de conhecimento e por não se intimidar com desafios e uma pessoa muito especial.

Às colegas dos grupos Tecnotrater e GAQQ pelo apoio e suporte em várias etapas da realização desse trabalho, pelas contribuições em prévias e pelo auxílio durante o curso das disciplinas.

Ao grupo GQA, que foi a minha porta de entrada na pesquisa, como iniciação científica; e aos integrantes, que me receberam com muita atenção em 2015. Em especial ao professor Marco, que abriu as portas para que eu ingressasse na IC e ao Tiago, que foi o aluno de pós-graduação que acompanhei e que me ensinou muito do que sei hoje, mas que, acima de tudo, admiro como pessoa e é um grande amigo.

Ao grupo Crome, do qual também fui integrante como aluna de iniciação científica e fui acolhida com muito carinho pelas meninas. Agradeço pela atenção que me deram e por terem participado da minha formação na pesquisa. Esse agradecimento se estende ao professor Bruno, que me orientou com dedicação e me ensinou muito.

À CAPES, pelo fornecimento da bolsa de mestrado, e às outras agências de fomento (CNPq e Fundação Araucária) pelo financiamento do projeto.

À Universidade Federal do Paraná, instituição na qual me graduei e pela qual tenho um carinho imensurável, em função do processo de transformação intelectual e pessoal pelo qual passei durante minha trajetória acadêmica.

De maneira geral, agradeço imensamente a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

*Se a educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tampouco a sociedade muda.*
(FREIRE, 2000, p.67).

RESUMO

Nas últimas décadas surgiram novas preocupações envolvendo um grupo de poluentes que se apresenta em baixas concentrações e para os quais, em geral, não existe previsão na legislação ambiental. Trata-se de poluentes orgânicos considerados de preocupação emergente (CECs), os quais são recalcitrantes frente aos sistemas convencionais de tratamento de resíduos. Em função dos efeitos tóxicos apresentados por este tipo de poluentes, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo de novas alternativas de tratamento, incluindo processos de oxidação avançada (POAs) que envolvem a formação de espécies radicalares altamente oxidantes. Um dos reagentes utilizados como precursor de radicais é o persulfato, agente que apresenta elevado potencial padrão de redução e, portanto, alta capacidade oxidativa, porém que pode ser ativado de diversas formas para produzir espécies radicalares ainda mais oxidantes, como os radicais sulfato e hidroxila. Em função destes argumentos, o presente estudo objetivou avaliar a potencialidade de três formas de ativação do persulfato (térmica, por radiação visível e ultravioleta e por formas iônicas de ferro), em relação à degradação de poluentes modelo, fenol e um azo corante (preto reativo 5). Os estudos envolveram a avaliação do efeito de variáveis de relevância por meio de sistemas de planejamento fatorial de experimentos, o cálculo de parâmetros cinéticos associados à degradação dos substratos modelo, a investigação de formas radicalares por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e a verificação da participação de cada radical no processo de degradação, utilizando-se sequestrantes de radicais. Para as ativações térmica e por radiação, a otimização das variáveis experimentais mostra que a concentração de persulfato é positivamente relevante na degradação dos substratos modelo, porém a energia fornecida ao sistema tem maior importância na formação das espécies radicalares. O sistema ativado por calor apresentou melhor eficiência de degradação em elevadas temperaturas (C_{PS} 300 mg L⁻¹, T 80 °C, pH 4,00), enquanto o sistema ativado por radiação requereu uma energia alta (ultravioleta, lâmpada vapor de Hg) para promover a quebra da ligação peróxido do persulfato (C_{PS} 300 mg L⁻¹, pH 4,00). O pH se mostrou relevante frente às espécies radicalares formadas, sendo que soluções ácidas (pH 4,00) favorecem a formação de radical sulfato e soluções alcalinas (pH 8,00), radical hidroxila. A ativação térmica se mostrou mais eficiente no que diz respeito à capacidade de formação de radicais em solução aquosa, sendo possível fazer essa comparação por meio dos espectros de EPR normalizados, que mostraram sinais com maior intensidade para esse tipo de ativação. Nos testes com formas solúveis de ferro, a ativação com ferro livre (C_{PS} 300 mg L⁻¹, C_{Fe} 1,11 mmol L⁻¹, pH 3,00) não promoveu a ativação do persulfato, o que pode ser comprovado pela mínima capacidade de degradação observada, bem como pela ausência de sinal nos espectros de EPR. Por outro lado, nos ensaios com ferro complexado (C_{PS} 300 mg L⁻¹, C_{Fe} 1,11 mmol L⁻¹, C_{EDTA} 1,11 mmol L⁻¹, pH 7,00) foi possível observar formação de espécies radicalares, porém em pequena concentração. Para esse tipo de ativação, é necessário otimizar as proporções entre os reagentes. Os resultados obtidos neste trabalho poderão contribuir com futuras pesquisas na área de degradação por processos envolvendo persulfato ativado, principalmente no direcionamento de otimização de sistemas e entendimento dos mecanismos de reação frente às espécies radicalares mais ativas em cada condição experimental.

Palavras-chave: Persulfato ativado. Degradação. Radicais oxidantes. EPR.

ABSTRACT

In the past few decades new concerns about a specific group of pollutants has arrived. These compounds are found in low concentrations and there is no environmental regulation for most of them. The so-called contaminants of emerging concern (CECs) are recalcitrant to conventional waste treatment and, as a result of the toxicity of them, huge efforts have been made in the developing of new treatment alternatives, including advanced oxidation processes (AOPs), which involve the production of radical species highly oxidants. One of the reagents used as a radical precursor is the persulfate ion that is a strong oxidant agent per se; however, when it passes through activation reactions, it promotes the formation of species with higher standard reduction potential, such as sulfate and hydroxyl radicals. Considering these statements, the objective of this work was to evaluate the potentiality of three persulfate activation processes (thermal, radiation and iron ions), in face of the degradation of pollutants substrates, phenol and a dye (reactive black 5). The studies involved the evaluation of the effects of experimental variables employing full factorial design experiments, the kinetics parameters associated to degradation of model compounds, the investigation of radical species by electron paramagnetic resonance (EPR) and assays employing radical scavengers were conducted in order to evaluate the contribution of each species during the degradation reactions. For both thermal and radiation (visible and ultraviolet) activation, the optimization of experimental variables has shown that the concentration of persulfate influences the degradation positively; however, the energy provided to the system is more relevant in the formation of radical species. The thermally-activated system has shown better results – in terms of degradation percentage – in higher temperatures (C_{PS} 300 mg L⁻¹, T 80 °C, pH 4.00), while the radiation-activated system required high energy – ultraviolet – to break the persulfate-peroxide bond (C_{PS} 300 mg L⁻¹, pH 4.00). The pH showed to be a relevant variable front of the formation of radical species: acidic medium (pH 4.00) favored the formation of sulfate radical, while in alkaline conditions (pH 8.00) the hydroxyl radical was the main oxidant species. The thermally-activated system proved to be the most effective way to produce radicals in aqueous solution, which could be conclude by comparing the EPR normalized spectrums that showed the highest intensity for this type of activation. In the iron-activated systems, free iron (C_{PS} 300 mg L⁻¹, C_{Fe} 1.11 mmol L⁻¹, pH 3.00) could not activate persulfate in the experimented conditions, which can be proved by the small degradation percentage as well as the absence of signal in EPR spectrum. On the other hand, the reaction between persulfate and iron complexed with EDTA (C_{PS} 300 mg L⁻¹, C_{Fe} 1.11 mmol L⁻¹, C_{EDTA} 1.11 mmol L⁻¹, pH 7.00) resulted in oxidant radicals, yet in lower concentrations. In a nutshell, for this type of activation is necessary to optimize the ratio between the reactants. The findings of this work may contribute for futures studies in activated-persulfate reactions in the degradation of contaminants, especially in the direction to optimization and better understanding of the contribution of each species in reaction mechanisms.

Keywords: Activated persulfate. Degradation. Oxidant radicals. EPR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIVERSAS FORMAS DE ATIVAÇÃO DE PERSULFATO.....	26
Figura 2 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PERSULFATO DE SÓDIO.....	27
Figura 3 – ESTRUTURA GENÉRICA DO COMPLEXO DE METAIS DIVALENTES E EDTA.	30
Figura 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DO FENOL.....	36
Figura 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DO AZO-CORANTE PRETO REATIVO 5.....	37
Figura 6 – REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DO EMPREGO DE SEQUESTRANTE NA DEGRADAÇÃO DE UM POLUENTE ORGÂNICO FRENTE À DEGRADAÇÃO NA AUSÊNCIA DO SEUQSTRANTE.....	38
Figura 7 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE DMPO COM O RADICAL HIDROXILA PARA FORMAÇÃO DO ADUTO •DMPO-OH E COM O RADICAL SULFATO PARA FORMAÇÃO DO ADUTO •DMPO-SO ₄ ⁻	40
Figura 8 – FIGURA ESQUEMÁTICA REPRESENTANDO A MONTAGEM DO EXPERIMENTO PARA DEGRADAÇÃO DO FENOL POR ATIVAÇÃO DO PERSULFATO VIA RADIAÇÃO UV EMPREGANDO LÂMPADA HALÓGENA (A) E LÂMPADA VAPOR DE Hg 125 W (B).	46
Figura 9 – ESPECTROS UV-Vis DO IODO FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO COM PERSULFATO DE POTÁSSIO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES (A) E CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE PERSULFATO RESIDUAL (B).....	49
Figura 10 – ESPECTRO UV-Vis (A) OBTIDO PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA (B) DO CORANTE PRETO REATIVO 5, NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 2,50 A 40,0 mg L ⁻¹	49
Figura 11 – CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE FENOL (A) UTILIZADOS PARA ELABORAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA (B).	50

Figura 12 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 COM TRIPPLICATA DO PONTO CENTRAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO TÉRMICA DO PERSULFATO.	52
Figura 13 – AJUSTE CINÉTICO OBTIDO A PARTIR DA RESPOSTA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PR5 POR PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE, NAS CONDIÇÕES REACIONAIS DO EXPERIMENTO 4 ($C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80 \text{ °C}$ E $\text{pH} = 4,00$) E PERFIL DE DEGRADAÇÃO OBSERVADO NO EXPERIMENTO 5 ($C_{PS} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 50 \text{ °C}$ E $\text{pH} = 8,00$).	53
Figura 14 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE T E C_{PS} (A) E T E pH (B).	54
Figura 15 – EVOLUÇÃO DA COLORAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DO CORANTE PRETO REATIVO 5 DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} 8,00$; $T = 80 \text{ °C}$	56
Figura 16 – EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE E REPRESENTAÇÃO DO POSSÍVEL MECANISMO DE DEGRADAÇÃO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} 8,00$; $T = 80 \text{ °C}$	57
Figura 17 – AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO POR MEIO DA ATIVAÇÃO TÉRMICA NAS CONDIÇÕES: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80 \text{ °C}$, $\text{pH} 4,00$	58
Figura 18 – ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PR5 POR ATIVAÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO UTILIZANDO-SE OS SEQUESTRANTES ETANOL E TERC-BUTANOL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: (A) $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} 4,00$; $T = 80 \text{ °C}$; (B) $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} 8,00$; $T = 80 \text{ °C}$	59
Figura 19 – ESPECTROS DE EPR (NORMALIZADOS) DO ADUTO $\bullet\text{DMPO-OH}$ FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE COM DMPO EM DIFERENTES TEMPERATURAS ($C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} 4,00$) (A) E	

DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, A 80 °C, pH 4,00 (B) APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO..... 61

Figura 20 – ESPECTRO DE EPR DO ADUTO $\bullet\text{DMPO-SO}_4^-$ (CINZA) E ESPECTRO SIMULADO (ROSA) FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE COM DMPO EM DMSO APÓS 15 MINUTOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{\text{PS}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; pH 4,00, $C_{\text{DMPO}} = 20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ 63

Figura 21 – ESPECTROS DE EPR (NORMALIZADOS) DO ADUTO $\bullet\text{DMPO-OH}$ FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE COM DMPO EM DIFERENTES VALORES DE pH ($C_{\text{PS}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) (A) E A AMPLIAÇÃO DE UMA DAS LINHAS MAIS INTENSAS (DO CENTRO) (B) APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO 64

Figura 22 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA HALÓGENA. 65

Figura 23 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DO ADUTO $\bullet\text{DMPO-OH}$ FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO, NA CONCENTRAÇÃO DE 300 mg L^{-1} , pH 4,00 COM DMPO. ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO UV ADVINDA DE LÂMPADA HALÓGENA APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO..... 66

Figura 24 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA VAPOR DE Hg..... 67

Figura 25 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL E EXPERIMENTO CONTROLE AJUSTADOS A PARTIR DA LINEARIZAÇÃO DE CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA VAPOR DE Hg..... 68

Figura 26 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE C_{PS} E pH (OS VALORES DEVEM SER MULTIPLICADOS POR 10^{-4}).	70
Figura 27 – GRÁFICO DA AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO POR MEIO DA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DE LÂMPADA VAPOR DE Hg. CONDIÇÃO EXPERIMENTAL: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, pH 4,00.	71
Figura 28 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DO ADUTO $\bullet\text{DMPO-OH}$ FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO, NA CONCENTRAÇÃO DE 300 mg L^{-1} , pH 4,00 COM DMPO. ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO UV ADVINDA DE LÂMPADA VAPOR DE Hg DE ALTA PRESSÃO 125 W APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO.....	72
Figura 29 – DEGRADAÇÃO DE FENOL NOS SISTEMAS PERSULFATO/Fe(II) (CINZA ESCURO) E PERSULFATO/Fe(III) (ROSA). CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{FENOL} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3,00.....	74
Figura 30 – REAÇÃO CONTROLE ENTRE PERSULFATO E FENOL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{FENOL} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4,00.....	75
Figura 31 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DA REAÇÃO DE PERSULFATO COM DMPO NA ATIVAÇÃO POR FERRO LIVRE APÓS 15 MINUTOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{Fe(II)} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 3,00.	76
Figura 32 – DEGRADAÇÃO DE FENOL NOS SISTEMAS PERSULFATO/Fe(II)-EDTA (CINZA ESCURO) E PERSULFATO/Fe(III)-EDTA (ROSA). CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{FENOL} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{EDTA} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$, pH = 7,00.....	77
Figura 33 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DA REAÇÃO DE PERSULFATO COM DMPO NA ATIVAÇÃO POR FERRO COMPLEXADO APÓS 30 MINUTOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{Fe(II)} = C_{EDTA} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 7,00.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – CONDIÇÕES OTIMIZADAS NA DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES POLUENTES POR PERSULFATO ATIVADO.....	35
Tabela 2 – PARÂMETROS DE OPERAÇÃO EMPREGADOS NOS EXPERIMENTOS DE MONITORAMENTO DE ESPÉCIES RADICAIS POR EPR.....	44
Tabela 3 – VARIÁVEIS E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO E A DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO.	45
Tabela 4 – VARIÁVEIS E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA AVALIAR A DEGRADAÇÃO DE FENOL VIA ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO UV EMPREGANDO LÂMPADAS HALÓGENA E VAPOR DE Hg.	46
Tabela 5 – MATRIZ UTILIZADA PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO E A DEGRADAÇÃO DO PR5.....	51
Tabela 6 – VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ ESTUDADO.....	54
Tabela 7 – CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS PARA OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PR5 NA PRESENÇA DE SEQUESTRANTES DE RADICAIS EM DIFERENTES VALORES DE pH.....	60
Tabela 8 – MATRIZ UTILIZADA PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DE LÂMPADA HALÓGENA E A DEGRADAÇÃO DO FENOL.	65
Tabela 9 – MATRIZ UTILIZADA PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO UV FONTE DE LÂMPADA VAPOR DE Hg 125 W E A DEGRADAÇÃO DO FENOL.	69
Tabela 10 – VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² ESTUDADO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA VAPOR DE Hg.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POAs	- Processos de Oxidação Avançada
UV	- Ultravioleta
CECs	- Contaminantes de Preocupação Emergente (do inglês <i>Contaminants of Emerging Concern</i>)
USEPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
ETE	- Estação de Tratamento de Esgoto
EDTA	- Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
EDDS	- Ácido Etilenodiamina-N, N'-Dissuccínico
CA	- Ácido Cítrico (do inglês <i>Citric Acid</i>)
GA	- Ácido Gálico (do inglês <i>Gallic Acid</i>)
PR5	- Preto Reativo 5
TBA	- terc-Butanol
MeOH	- Metanol
EtOH	- Etanol
IPA	- Isopropanol
EPR	- Ressonância Paramagnética Eletrônica (do inglês <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
DMPO	- N-óxido-5,5,-dimetil-1-pirrolina
HPLC	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
DMSO	- Dimetilsulfóxido
UV-Vis	- Ultravioleta-visível

LC-DAD	- Cromatografia líquida acoplada a detector de arranjo de diodos (do inglês <i>Liquid Chromatography-Diode Array Detector</i>)
PTFE	- Politetrafluoretileno
LOD	- Limite de Detecção (do inglês <i>Limit of Detection</i>)
LOD	- Limite de Quantificação (do inglês <i>Limit of Qauntification</i>)
PS	- Persulfato

LISTA DE SÍMBOLOS

E°	- Potencial Padrão de Redução
$\text{HSO}_4^{\cdot-}$	- Radical bissulfato
$\text{SO}_4^{\cdot-}$	- Radical sulfato
HO^\bullet	- Radical hiroxila
E_a	- Energia de ativação
E_1	- Campo elétrico
B_1, B	- Campo magnético
M_s	- Momento magnético do spin eletrônico
g	- Fator giromagnético do elétron
β_e	- Constante de magneton de Bohr
$\bullet\text{DMPO-OH}$	- Aduto formado na reação entre DMPO e radical hidroxila
$\bullet\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$	- Aduto formado na reação entre DMPO e radical sulfato
N	- Nitrogênio
H	- Hidrogênio
λ	- Comprimento de onda
Hg	- Mercúrio
C_X	- Concentração do reagente X
k	- Constante de velocidade
R^2	- Coeficiente de determinação
C_0	- Concentração inicial
$\bullet\text{DMPO-Ox}$	- Aduto da DMPO oxidada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	23
2.2 PROCESSOS PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO DE RESÍDUOS E DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO	24
2.3 PROCESSOS ENVOLVENDO O USO DE PERSULFATO.....	25
2.3.1 Ativação do persulfato.....	26
2.3.1.1 Persulfato ativado por calor.....	27
2.3.1.2 Persulfato ativado por radiação	27
2.3.1.3 Persulfato ativado por formas de ferro	28
2.3.2 Degradação de poluentes ambientais por persulfato ativado.....	30
2.3.2.1 Escolha dos substratos modelo.....	36
2.4 QUANTIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE RADICAIS.....	37
2.4.1 Emprego de sequestrantes	37
2.4.2 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	38
3 OBJETIVO	41
3.1 OBJETIVO GERAL.....	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 REAGENTES.....	42
4.2 CONTROLE ANALÍTICO	42
4.2.1 Determinação de persulfato residual	42
4.2.2 Monitoramento da degradação do corante PR5 por espectrofotometria UV-Vis.....	43
4.2.3 Monitoramento da degradação de fenol por LC-DAD.....	43
4.2.4 Monitoramento da formação de radicais por EPR.....	44
4.3 ATIVAÇÃO DO PERSULFATO	44
4.3.1 Ativação térmica.....	44
4.3.1.1 Identificação de radicais empregando sequestrantes.....	45
4.3.2 Ativação por radiação	45
4.3.3 Ativação por formas de ferro.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 CONTROLE ANALÍTICO	48

5.1.1 Determinação de persulfato residual	48
5.1.2 Monitoramento da degradação do corante PR5 por espectrofotometria UV-Vis.....	49
5.1.3 Monitoramento da degradação de fenol por LC-DAD	50
5.2 ATIVAÇÃO TÉRMICA DO PERSULFATO	50
5.2.1 Degradação do corante PR5	50
5.2.2 Avaliação da participação de radicais na degradação do corante PR5	58
5.2.3 Monitoramento da formação de radicais por EPR.....	60
5.3 ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO	64
5.3.1 Emprego de lâmpada halógena.....	64
5.3.1.1 Degradação de fenol	64
5.3.1.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR	66
5.3.2 Emprego da lâmpada vapor de mercúrio de alta pressão	67
5.3.2.1 Degradação de fenol	67
5.3.2.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR	71
5.4 ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR FORMAS DE FERRO	73
5.4.1 Ferro livre	73
5.4.1.1 Degradação de fenol	73
5.4.1.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR	75
5.4.2 Ferro complexado	76
5.4.2.1 Degradação de fenol	76
5.4.2.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR	78
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

De maneira geral, observa-se que grande parte das tecnologias utilizadas para o tratamento de esgoto e de resíduos industriais se fundamenta em processos de natureza biológica, basicamente em razão deste tipo de alternativa permitir uma eficiente remoção da carga orgânica. Em função da sua natureza, estes processos se mostram deficientes na remoção de poluentes orgânicos considerados resistentes, o que faz com que o lançamento de efluentes das estações de tratamento se transforme em uma fonte contínua de contaminação do meio hídrico.

Muitos destes micropoluentes orgânicos têm sido incluídos no grupo de “contaminantes de preocupação emergente”, em razão de comprovados efeitos negativos provocados nos ecossistemas aquáticos e, em alguns casos, na saúde humana, mesmo quando presentes em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} . Desta forma, processos alternativos se tornam necessários para o tratamento terciário de resíduos e para o tratamento avançado de água de abastecimento, objetivando a eliminação de espécies químicas veiculadas pelo esgoto doméstico (ex. fármacos e estrogênios) e insumos associados à atividade industrial (ex. plastificantes e retardantes de chama) e agrícola (pesticidas).

Um grande número de processos físicos, químicos e biológicos tem sido avaliado na degradação de contaminantes emergentes, sendo que particular atenção tem sido dada a processos químicos fundamentados na geração de espécies radicalares fortemente oxidantes, genericamente denominados de “Processos de Oxidação Avançada” (POAs). Estes processos têm mostrado uma elevada eficiência de degradação de micropoluentes orgânicos, em sistemas homogêneos e heterogêneos, assistidos ou não por radiação. Dentro deste contexto é possível destacar sistemas fundamentados no uso de persulfato, sistema este que pode ser aplicado em processos de remediação *in-situ* (ex. águas subterrâneas e solos), graças à simplicidade operacional permitida pelo seu caráter homogêneo.

O íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) é um oxidante forte ($E^\circ \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^{\bullet-} = +2,1 \text{ V}$) utilizado há muito tempo no meio industrial, principalmente como iniciador de processos de polimerização, agente de limpeza de superfícies metálicas, oxidante em processos de síntese orgânica e agente de branqueamento de fibras têxteis, dentre outras aplicações de relevância. Em meados da década de 1990, coincidindo com o início da fotocatalise heterogênea, o persulfato passou a ser utilizado como coadjuvante em processos de base radicalar (ativação), viabilizando a geração do radical sulfato, um potente agente oxidante ($E^\circ \text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-} = +2,6 \text{ V}$). A partir desta época, em muitos trabalhos foi avaliada a degradação de poluentes por

processos mediados por radicais sulfato e hidroxila, oriundos da ativação térmica, alcalina, fotolítica (ultravioleta (UV)) ou mecânica (ultrassom) do persulfato.

Embora a elevada eficiência de degradação destes sistemas tenha sido amplamente demonstrada, ainda existe interesse no estudo de alternativas que permitam melhorar a sua eficiência e reduzir o tempo e custos de tratamento. Assim, o principal objetivo deste trabalho consiste em explorar a capacidade dos sistemas de degradação fundamentados no uso de persulfato, em relação à degradação de substratos modelo. Objetiva-se avaliar as três formas de ativação, o surgimento de espécies radicalares e o seu mecanismo de ação frente aos compostos selecionados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

O desenvolvimento tecnológico que caracteriza a sociedade atual resulta em um grande número de novos produtos que visam aumentar o conforto e a qualidade de vida da população. Neste sentido, novas substâncias vêm sendo continuamente incorporadas ao mercado para satisfazer necessidades de consumo, sendo que grande parte desses produtos, após cumprir a sua função primordial, transforma-se em resíduo.

Por serem compostos novos, muitos deles não aparecem na legislação ambiental e/ou não fazem parte de programas de monitoramento o que, dentre outras coisas, faz com que as doses de exposição segura sejam desconhecidas. As substâncias que se enquadram nesta categoria são denominadas contaminantes de preocupação emergente (CECs, do inglês *Contaminants of Emerging Concern*). A agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) define os CECs como novos compostos sem regulamentação e cujos impactos ao meio ambiente e à saúde humana são mal compreendidos [1].

As substâncias desta forma catalogadas pertencem a diversas classes, tais como produtos de higiene e cuidado pessoal, fármacos, plastificantes, pesticidas, hormônios e esteroides, dentre outros [2,3]. A preocupação com estes compostos vem crescendo desde a década de 90, quando estudos passaram a correlacionar a ingestão destas substâncias com possíveis danos aos seres vivos, incluindo relevante efeito no sistema endócrino [4].

Diversos estudos relatam a presença de contaminantes dessa natureza em diferentes meios, como efluentes de estações de tratamento de esgoto [5,6], águas superficiais [7,8], água potável [9], lençóis freáticos e água de precipitação [3]. Uma das principais fontes de contaminantes de preocupação emergente é representada pelos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETE) que são geralmente descartados em águas superficiais e posteriormente aportam em solos, sedimentos, lençóis freáticos e mares [10].

Em razão da usual baixa concentração dessas substâncias em matrizes ambientais, tipicamente da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , o seu monitoramento pode parecer desnecessário. Entretanto, comprovados efeitos tóxicos em concentrações traço e ultra traço corroboram a necessidade de programas de monitoramento ambiental e de sistemas de tratamento que permitam a remoção desses compostos dos ambientes contaminados. [11].

2.2 PROCESSOS PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO DE RESÍDUOS E DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

Tendo em vista o elevado número de compostos produzidos diariamente e a crescente inclusão destes em ambientes aquáticos e outros compartimentos ambientais, o estudo de processos para remediação de matrizes contaminadas tornou-se um desafio que proporcionou o emprego de diversos processos biológicos, físicos e químicos [12].

Os processos biológicos, aeróbios e anaeróbios, representam a alternativa de primeira escolha para o tratamento de resíduos, principalmente em razão da sua elevada eficiência na remoção de carga orgânica e da sua capacidade praticamente ilimitada em termos de volume tratado. Porém, a eficiência destes processos está atrelada ao caráter biodegradável dos contaminantes [13], mostrando-se, portanto, inadequados para o tratamento de contaminantes resistentes ou recalcitrantes.

Os processos físicos mais populares envolvem o uso de materiais sólidos, que permitem a remoção dos contaminantes por adsorção na sua superfície. Dentre os materiais adsorventes mais empregados destaca-se o carvão ativado, devido a sua alta porosidade, área superficial e afinidade química [14]. Porém, o custo torna-se elevado se o material for regenerado e reutilizado, tornando-se limitada a aplicação em larga escala [15]. Essa técnica de tratamento é positiva, pois não gera produtos de degradação potencialmente nocivos [14]. Entretanto, a principal desvantagem é a impossibilidade de degradação efetiva dos compostos, ocorrendo, na prática, apenas a transferência de uma fase a outra [16], gerando resíduos sólidos contaminados com os poluentes antes presentes na fase aquosa.

Em virtude das desvantagens intrínsecas dos processos acima mencionados, os métodos químicos de tratamento de resíduos têm recebido bastante atenção, não apenas em função da real capacidade de degradação frente a inúmeros poluentes orgânicos, mas também em razão da simplicidade operacional apresentada por algumas alternativas. Esses processos se baseiam em interações entre o contaminante e os agentes químicos de tratamento, ocorrendo usualmente por meio de reações de oxidação que podem levar até a sua completa mineralização.

Em geral, oxidantes químicos convencionais, como cloro ($E^\circ = +1,36 \text{ V}$), ozônio ($E^\circ = +2,08 \text{ V}$) e peróxido de hidrogênio ($E^\circ = +1,78 \text{ V}$), apresentam menor eficiência na degradação de espécies resistentes, ao passo que permanganato ($E^\circ = +1,68 \text{ V}$) e dicromato ($E^\circ = +1,23 \text{ V}$) geram resíduos adicionais. A fim de transpor estas desvantagens, novos processos passaram a ser estudados, com grande destaque para os POAs, que são

fundamentados na formação de espécies radicalares, principalmente radical hidroxila (HO^\bullet), com potencial oxidativo superior àqueles apresentados por oxidantes convencionais ($E^\circ = +2,8 \text{ V}$) [16].

Dentre os POAs com potencial aplicação na remediação ambiental, merece destaque o processo Fenton, inicialmente descrito por Henry J. H. Fenton em meados de 1890, o qual se fundamenta na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por íons Fe^{2+} e na consequente geração de radical hidroxila [17]. Embora bastante dependente de fatores como pH, concentração de peróxido de hidrogênio e natureza dos catalisadores [16], o processo Fenton permite a degradação de inúmeros poluentes de relevância ambiental em solução aquosa [18] e em matrizes mais complexas, como solo [19], com custos relativamente baixos.

Esse processo foi amplamente explorado em escala de bancada, a fim de avaliar e otimizar os parâmetros experimentais e maximizar o desempenho na degradação de contaminantes [18–20]. Posteriormente, deu-se início a uma vertente de estudo visando o emprego desse tratamento em escala industrial, como o estudo realizado por Lima e colaboradores (2020), no qual o processo Fenton padrão foi avaliado na remediação em larga escala de um resíduo industrial contendo elevada carga orgânica, apresentando resultados satisfatórios no que diz respeito à remoção de carbono orgânico dissolvido e demanda química de oxigênio, com porcentagens de 52% e 83%, respectivamente, após 60 minutos de reação nas melhores condições encontradas [21].

Nos últimos anos, entretanto, devido aos extensos estudos acadêmicos dos processos mediados por peróxido de hidrogênio, métodos alternativos têm sido propostos para a geração de radical hidroxila, dando-se preferência a reações de cinética mais lenta que favoreçam a preservação do oxidante e estenda a sua ação temporal e espacial.

2.3 PROCESSOS ENVOLVENDO O USO DE PERSULFATO

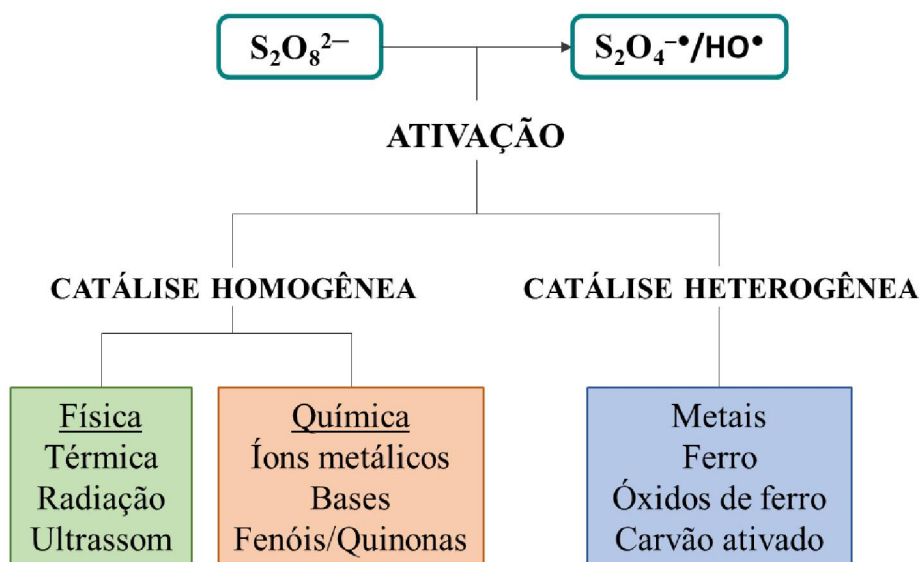
Nos últimos anos, o íon persulfato vem sendo bastante explorado em processos de remediação ambiental que objetivam a degradação de poluentes orgânicos, basicamente em razão de apresentar elevado potencial padrão de redução ($E^\circ = +2,1 \text{ V}$), elevada solubilidade em água e boa estabilidade à temperatura ambiente. Porém, nessa temperatura e ausência de um catalisador, as reações envolvendo essa espécie costumam ser bastante lentas [22]. Dessa forma, mais interessante do que utilizar o próprio persulfato, é fazer sua ativação, que consiste em diferentes reações que produzem o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), cujo potencial padrão de redução é ainda maior ($E^\circ = +2,6 \text{ V}$) [23].

Apesar do persulfato atuar como precursor de radical sulfato, as reações envolvendo tais compostos foram incluídas na classificação de processos de oxidação avançada muito tempo depois dos processos Fenton, ozonização e aqueles utilizando permanganato [24]. Isso fez com que os mecanismos de degradação de compostos orgânicos empregando estes processos fossem por muito tempo negligenciados, tendo recebido um olhar mais crítico somente a partir da década de 1930 [25]. Ainda assim, há muitas vertentes de estudo para o emprego de persulfato, ativado ou não, em aplicações ambientais.

2.3.1 Ativação do persulfato

Existem diversas formas de ativação do persulfato (Figura 1), sendo as mais conhecidas aquelas fundamentadas no uso de formas de ferro, temperaturas elevadas (ativação térmica), radiação ultravioleta e ultrassônica, carbono ativado, bases e processos eletroquímicos. Dentre estas técnicas, as três primeiras mostraram resultados bastante satisfatórios quanto à degradação de diferentes classes de contaminantes de preocupação emergente [22], tendo sido, por este motivo, selecionadas para o estudo proposto.

Figura 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIVERSAS FORMAS DE ATIVAÇÃO DE PERSULFATO.

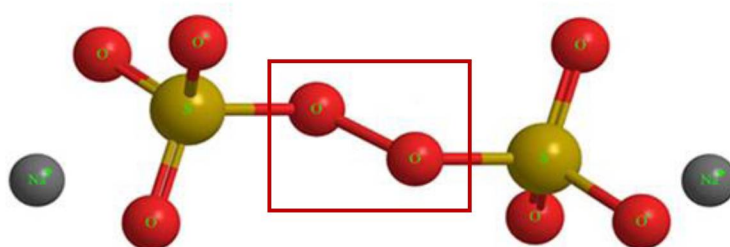


FONTE: Adaptado de Zhou et al., 2018 [26].

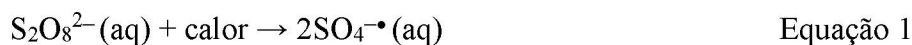
2.3.1.1 Persulfato ativado por calor

A ativação térmica do persulfato envolve a quebra homolítica da ligação peróxido (O–O) da molécula de persulfato, destacada na Figura 2, pela absorção da energia térmica, formando dois equivalentes de radical sulfato [27], como mostrado na Equação 1.

Figura 2 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PERSULFATO DE SÓDIO.



FONTE: Adaptado de WACLAWEK et al., 2017 [28].



Um conceito importante em cinética química é o de energia de ativação (E_a), que se refere à energia mínima requerida por um sistema para que se processe a conversão dos reagentes em produtos durante o curso de uma reação. Essa energia está intimamente relacionada com a temperatura, sendo que a velocidade de uma reação química aumenta com o aumento da temperatura [29]. Em função disso, quando estudada essa forma de ativação do persulfato, a temperatura torna-se um fator de fundamental importância, que deve ser otimizado, de maneira a minimizar a demanda energética e viabilizar o processo economicamente [30].

2.3.1.2 Persulfato ativado por radiação

Diferentes tipos de radiação podem ser empregados na ativação do persulfato para formação de radicais, tais como radiação visível, ultravioleta e ultrassom. Porém, dentre estes, estudos de degradação de diferentes moléculas sugerem que a radiação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) apresenta os melhores resultados [23]. A radiação UV apresenta uma energia equivalente superior àquela proveniente da radiação visível, favorecendo a quebra da ligação do persulfato. Além disso, a ativação por ultrassom é uma ativação mecânica, fazendo com que a quebra da ligação ocorra pelas colisões entre os ânions em solução, sendo efetiva, porém menos que a ativação por radiação UV.

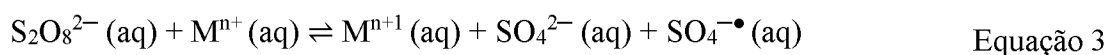
Analogamente à ativação por calor, a radiação ultravioleta quebra a ligação peróxido (O–O) do persulfato, resultando em dois equivalentes de radical sulfato [27,31], conforme mostrado na Equação 2.



Quando esse processo é empregado na remediação de poluentes orgânicos, duas reações principais estão envolvidas: (i) a fotólise do contaminante, ou seja, sua degradação por meio da absorção direta da radiação incidida e (ii) a decomposição do persulfato, gerando espécies radicalares que atuam na oxidação dos compostos [32]. O emprego de lâmpadas como fonte de radiação artificial para degradação de contaminantes orgânicos (fotólise) foi estudado durante um longo período, porém uma grande parcela dos compostos não pode ser degradado por ação exclusiva de radiação. Por esse motivo, o uso exclusivo de lâmpada é utilizado principalmente como reação controle para comparação da eficiência de outros processos fotoinduzidos, como no caso das reações foto-Fenton e processos envolvendo o persulfato [33–35].

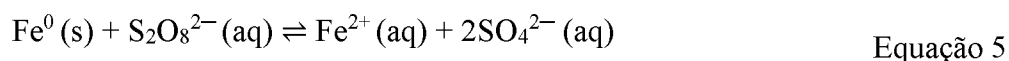
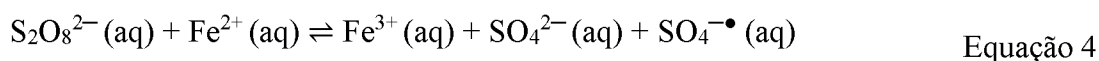
2.3.1.3 Persulfato ativado por formas de ferro

A ativação por formas iônicas de metais, como prata, cobre, ferro, zinco, cobalto e magnésio, envolve a reação de transferência eletrônica (ou oxirredução) descrita genericamente na Equação 3:



O ferro é um dos metais mais comumente empregados neste processo de ativação, devido à sua elevada eficiência como ativador, à sua menor toxicidade e ao seu baixo custo relativo [36].

Todas as formas de ferro são empregadas na ativação do persulfato: Fe^{2+} , Fe^{3+} [37] e Fe^0 , sendo que as ativações seguem as reações descritas nas Equações 4 e 5:



O processo descrito na Equação 5 é uma ativação indireta, pois o Fe^{2+} formado a partir do ferro sólido é quem ativa o persulfato restante [38], similarmente ao que acontece na

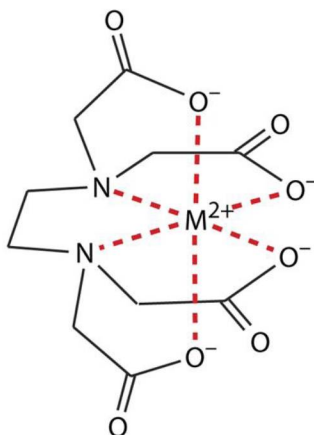
reação mediada pelo Fe^{3+} , que forma Fe^{2+} no meio reacional e este ativa o persulfato, de acordo com a reação inversa do equilíbrio da Equação 4. Ambas as formas de ferro, di e trivalente, permitem a ativação do persulfato, porém o Fe^{2+} se mostra mais eficiente na decomposição do persulfato e na geração de radicais frente ao Fe^{3+} [39], pois é cineticamente mais favorável.

Assim como nos processos Fenton, o uso de ferro como catalisador da ativação faz com que a faixa de pH ótima de trabalho fique restrita, uma vez que em valores superiores a 5, o ferro precipita na forma de oxi-hidróxidos. Nessa forma, o ferro disponível para reagir com o persulfato e promover a ativação é apenas aquele presente na superfície do sólido, uma vez que os oxi-hidróxidos formados são insolúveis em água. Esse processo deve contar, ainda, com a probabilidade de que os íons persulfato encontrem com o ferro na superfície do sólido, o que reduz significativamente a capacidade de ativação.

Para garantir que as formas iônicas de ferro não sejam precipitadas em valores de pH superiores a 5, diferentes estratégias têm sido propostas, tais como o uso de agentes complexantes, como ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) [40], ácido etileno diaminodi-succínico (EDDS) [41], ácido cítrico (CA) [42] e ácido gálico (GA) [43]. Assim, a complexação permite o aumento da faixa operacional de pH, cobrindo os valores usualmente utilizados nos estudos de degradação ou em aplicações ambientais, nos quais as soluções apresentam pH próximo da neutralidade.

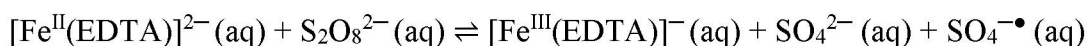
O processo de ativação com o ferro complexado tem sua capacidade reduzida frente ao ferro livre em pH 3, porém ainda superior ao ferro precipitado. Isso ocorre pois, mesmo que complexado com agentes quelantes como os mencionados anteriormente, que formam complexos com grande estabilidade (Fe(II)-EDTA K_f $2,1 \times 10^{14}$; Fe(III)-EDTA K_f $1,3 \times 10^{25}$) [44,45], o ferro ainda está na forma solúvel. Simplificadamente, há uma maior chance de que uma das ligações entre o ferro e o EDTA (destacadas em linhas pontilhadas na Figura 3) se desfaça momentaneamente, e o ferro fique livre para reagir com o persulfato, do que na forma de precipitado. Além disso, na forma complexada os íons de ferro permanecem em solução no estado de oxidação original, permitindo com que a reação com persulfato ainda ocorra. A diminuição na eficiência de ativação pode ser entendida pelo impedimento estérico imposto pelo agente quelante.

Figura 3 – ESTRUTURA GENÉRICA DO COMPLEXO DE METAIS DIVALENTES E EDTA.



FONTE: Adaptado de @Chemistry LibreTexts™

A reação que rege a ativação, nesse caso, é a do ferro complexado. Tomando como base o complexo com EDTA, a reação é descrita pela Equação 6.



Equação 6

Nota-se, pela Equação 6, que há apenas um equivalente de radical formado, bem como é observada na Equação 4, que descreve a reação com o ferro livre. Frente às outras formas de ativação do persulfato, como a ativação térmica e por radiação, essa é uma observação que deve ser considerada na otimização do sistema, uma vez que é prevista, de antemão, uma oxidação mais lenta, uma vez que a formação de radicais é, teoricamente, a metade.

Ainda assim, a ativação por formas de ferro vem sendo bastante explorada e, por meio de otimizações, é capaz de apresentar resultados promissores [46]. Essa ativação é interessante pois é possível encontrar íons ferro (II) naturalmente em matrizes ambientais, possibilitando otimizar a aplicabilidade do sistema.

2.3.2 Degradação de poluentes ambientais por persulfato ativado

Um número considerável de trabalhos passou a ser publicado abordando a temática do uso de sistemas de persulfato ativado para degradação de contaminantes de preocupação emergente [35,47–51]. Uma busca combinando as palavras-chave *persulfate* e *degradation* no Science Direct resulta em 12.113 artigos no período de 2011 a 2020.

No estudo conduzido por Y. Aimer, O. Benali e K.G. Serrano, em 2019, os autores apresentam a degradação de um pesticida organofosforado (dimetoato), sendo uma das rotas utilizadas um sistema de persulfato termicamente ativado. Avaliou-se o efeito da temperatura e da concentração de persulfato. O aumento tanto da temperatura quanto da concentração inicial do precursor proporcionou maior degradação do contaminante, sendo possível alcançar completa remoção. Um resultado importante desse trabalho diz respeito à otimização dos parâmetros experimentais, uma vez que foi possível alcançar a mesma taxa de degradação com metade da concentração de reagente, com um aumento relativamente baixo do tempo de reação. O mesmo se aplica à temperatura de ativação.

Acero et al. (2018) investigaram a degradação de cinco poluentes emergentes ($C_0 = 1 \mu\text{mol L}^{-1}$) empregando processos mediados por persulfato ($C_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$), utilizando ativação por radiação UV (254 nm). Enquanto o persulfato sem ativação não provocou nenhuma degradação observável e a radiação UV induz uma degradação parcial dos poluentes em estudo, o processo ativado permitiu eficiente degradação em pH próximo à neutralidade, seguindo cinéticas de segunda ordem e constantes de velocidade entre $2,0 \times 10^{10}$ e $9,5 \times 10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Y. Fu e colaboradores, em um estudo publicado em 2019, apresentam a degradação de três anti-inflamatórios não-esteroidais (diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno) por um sistema de persulfato ativado por radiação UV. Nesse caso, reações controle foram conduzidas, apenas com radiação e apenas com persulfato, sendo que nas reações apenas com persulfato, para todos os contaminantes, não foi possível atingir qualquer degradação. Por outro lado, nas reações apenas com radiação UV, foi possível reduzir a concentração do naproxeno pela metade e degradar completamente, em 10 minutos, o diclofenaco. Nos estudos com persulfato ativado, após 20 minutos de reação foi possível alcançar praticamente 100% de remoção para todos os anti-inflamatórios, sendo que o mais resistente foi o ibuprofeno.

No estudo de revisão publicado por Wang e Wang em 2018, são citados diversos trabalhos empregando o persulfato ativado de diferentes formas e em diferentes condições experimentais para degradação de contaminantes de preocupação emergente. Quando empregada a ativação por calor, observa-se um desempenho satisfatório na degradação dos contaminantes que, salvo poucas exceções (corante alaranjado II, fluconazol, ciprofloxacina, enrofloxacina e éter decabromodifenílico), foram superiores a 95%.

Uma forma de ativação de persulfato que vem sendo bastante explorada é aquela mediada por ferro, especialmente Fe^{2+} [52,53]. Nesse sentido, S. Wang et al. (2019) estudaram a degradação de um fármaco (acetaminofeno) por um sistema de persulfato ativado

por ferro (II). Reações controle foram conduzidas (apenas na presença de persulfato ou ferro), e a proporção molar entre ferro e persulfato foi avaliada. Ambas as reações controle resultaram em mínima degradação do composto, não havendo praticamente nenhuma alteração na concentração. Por outro lado, a reação na qual persulfato e ferro foram adicionados, após 30 minutos foi possível observar 70% de remoção do contaminante. A proporção entre ferro e persulfato foi avaliada em duas séries de experimentos: variando-se a dose de ferro e mantendo a concentração de persulfato fixa e variando-se a concentração de persulfato, mantendo a dose de ferro fixa (pH 3,0 e temperatura de 20 °C). A maior taxa de degradação observada foi de 70%. Um resultado interessante foi que para a maior dose de ferro, observou-se a menor taxa de degradação. Isso se deve ao fato de que reações envolvendo íons metálicos como ativadores do persulfato podem gerar reações competitivas e o excesso de íons metálicos pode atuar como sequestrante dos radicais formados, reduzindo a capacidade de degradação [54]. Nas reações variando a concentração de persulfato, as taxas de degradação alcançadas também foram de 70%, sendo que essa porcentagem foi alcançada para todas as reações após 30 minutos, exceto para a menor concentração de persulfato. Esse é um indicativo de que o reagente limitante para essa ativação é o ferro.

O estudo conduzido por W. Shang e colaboradores, publicado em 2019, avaliou a degradação de diatrizoato, um agente utilizado em exames empregando contraste, por persulfato ativado por Fe(II). Similarmente ao estudo de S. Wang, as concentrações dos reagentes também foram avaliadas, em duas séries de experimentos: variando-se a concentração ou de ferro ou de persulfato. A tendência no aumento da porcentagem de degradação com o aumento da concentração de persulfato se mantém, sendo atingida a maior porcentagem de degradação para o experimento com maior concentração de persulfato ($C_{PS} = 20 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{Fe(II)} = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 3,0). Nos experimentos variando-se a concentração de ferro, novamente observa-se que a reação com maior capacidade de degradação não é aquela com maior concentração de ferro.

Retomando a problemática de contaminação de águas por resíduos da indústria têxtil, diversos autores reportaram elevada eficiência de degradação de azo corantes por processos de oxidação avançada [33,52,55,56]. Destacando-se um dos trabalhos, X. Lin e colaboradores (2019) avaliaram a degradação do corante Orange G por um sistema de persulfato ativado por óxido de ferro reciclável. O estudo traz uma vertente de caracterização do material estudado e, também, o estudo de degradação em si. Foi possível alcançar completa degradação do corante após 60 minutos de reação. O aumento na concentração de catalisador promoveu melhoras na degradação, porém não muito significativas. Na concentração mais baixa de catalisador

alcançou-se 90% de remoção, enquanto que na concentração mais alta, 100%. Avaliou-se também a reação em diferentes pHs, de 2,8 a 11, sendo que os melhores resultados (aproximadamente 100% de remoção) foram observados para reações em meio ácido. Essa é uma sugestão de que o radical de maior importância nessa condição experimental é o radical sulfato [22]. Por fim, para esse sistema, o aumento na concentração de persulfato não apresentou qualquer melhora na remoção do corante, sendo que dentro da faixa de concentração estudada, atingiu-se, em média, 95% de remoção.

Com base nas informações da literatura consultada, constata-se que processos mediados por persulfato apresentam uma elevada eficiência de degradação frente a poluentes orgânicos considerados prioritários. Porém, observa-se que a maioria dos trabalhos diz respeito a degradações em água ultrapura, tratando-se de estudos de base. Apesar de escasso, o número de estudos de aplicação envolvendo o uso de processos mediados por persulfato para remediação de águas naturais é crescente [57–61], o que demonstra que o emprego de persulfato ativado vem ganhando destaque para aplicação e remediação ambiental, devido aos aspectos acima mencionados.

No estudo desenvolvido por A. Santos et al. (2018), a ativação alcalina do persulfato foi utilizada em um processo de remediação *in-situ* de águas subterrâneas contaminadas por compostos organoclorados. Estudos prévios em água ultrapura foram conduzidos e comparados àqueles realizados em amostras reais. Observou-se que, assim como na ativação por íons metálicos, especialmente por ferro (II), a proporção entre persulfato e ânions hidróxido é relevante para o sistema e não necessariamente as maiores concentrações de ambos os reagentes resulta em maiores taxas de degradação. A proporção 1:2 PS:NaOH foi estudada, em duas concentrações distintas de persulfato, e para a menor concentração atingiu-se um perfil de degradação mais satisfatório, especialmente tratando-se da relação custo-benefício.

Outro estudo envolvendo a remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos organoclorados foi conduzido por F. Jiang e colaboradores (2020), nesse caso envolvendo a ativação de persulfato por ferro complexado com cistina. Nos estudos envolvendo ferro complexado, uma nova variável deve ser avaliada no sistema (concentração do complexante). Nas reações conduzidas em água ultrapura, para condições experimentais prévias, na proporção 1:1 Fe:Complexante, o sistema sem complexante alcançou uma porcentagem de degradação de aproximadamente 60%, enquanto que o sistema com ferro complexado atingiu pouco mais de 70%. Otimizando-se as condições experimentais, porém, esses valores variaram de 80% para o sistema de ferro livre e 100% de oxidação da molécula

alvo para o sistema com ferro complexado. O processo de otimização incluiu a avaliação da razão entre cistina e ferro. O sistema de remediação de águas residuais estudou quatro reações distintas: i) persulfato e cistina; ii) persulfato e ferro (II); iii) persulfato, ferro (II) e cistina em uma única dose e iv) persulfato, ferro (II) e cistina em seis adições distintas. As porcentagens de degradação foram (aproximadamente) 2%, 35%, 50% e 80%, respectivamente, após 180 minutos de reação. Esses resultados mostram que sistemas de persulfato ativado com ferro, livre ou complexado, podem ser bastante eficientes quando as condições experimentais são otimizadas.

Além dos estudos mencionados, comparativos entre os processos Fenton, que é hoje a opção de primeira escolha das reações de oxidação avançada para remediação ambiental, e aqueles mediados por persulfato ativado vêm sendo realizados, como é o caso do trabalho feito por Rodríguez e colaboradores (2020), no qual foi avaliado o emprego de reações Fenton e processos envolvendo persulfato ativado por Fe(II) e por ativação alcalina para remediação de águas residuais. As oxidações promovidas pelas reações Fenton resultaram em uma pequena diminuição no teor de carbono orgânico total, resultado justificado pelos autores em função da elevada salinidade da matriz, que reduz a eficiência do processo. Os resultados sugerem o aparecimento de moléculas de menor massa molar, o que significa que o processo é capaz de oxidar as moléculas maiores, porém não resulta na mineralização. Os autores concluem que os tratamentos foram similares na capacidade de oxidação dos contaminantes [62].

Esses antecedentes comprovam o potencial de sistemas de persulfato ativado na degradação de um número considerável de compostos orgânicos persistentes, o que traz luz ao possível desenvolvimento de um sistema auxiliar nos processos convencionais de tratamento de águas e resíduos aquosos.

As condições experimentais e principais resultados obtidos nos trabalhos acima mencionados estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – CONDIÇÕES OTIMIZADAS NA DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES POLUENTES POR PERSULFATO ATIVADO.

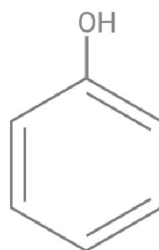
Poluente	Conc. poluente	Matriz	Ativação	Conc. persulfato	Temperatura (°C)	pH	Fonte de radiação	Tempo de reação (min)	Degradação (%)	Referência
Dimetoato	0,1 mM	Água ultrapura	Térmica	1,35 g L ⁻¹	60	—	—	120	100	[50]
Diclofenaco	10 µM	Água ultrapura	Fotolítica (UV)	135 mg L ⁻¹	—	—	Lâmp.	30	100	[51]
Ibuprofeno							Vapor		96	
Naproxeno							Hg baixa pressão		100	
Paracetamol	0,05 mM	Água ultrapura	Fe ²⁺ (1 mM)	216 mg L ⁻¹	20	3,0	—	30	70	[63]
Diatrizoato	5 mg L ⁻¹	Água deionizada	Fe ²⁺ (1 mM)	2,70 g L ⁻¹	20	3,0	—	120	69	[53]
Alaranjado G	0,2 mM	Água ultrapura	FeMoO ₄ (0,3 g L ⁻¹)	1,08 g L ⁻¹	25	2,8	—	60	99	[52]
Monoclorobenzeno	0,3 mM	Água ultrapura	Fe ²⁺ -Cis (5 mM-0,5mM)	4,05 g L ⁻¹	—	11	—	180	100	[61]

2.3.2.1 Escolha dos substratos modelo

Em função do grande número de substâncias classificadas como compostos de preocupação emergente, os estudos de base são geralmente realizados utilizando uma ou algumas substâncias chamadas “moléculas alvo” ou “substratos modelo”, de preferência contendo funções orgânicas representativas de um grupo relevante de poluentes ambientais.

Com base neste critério, os estudos de degradação fundamentados no uso de persulfato ativado por radiação e por formas de ferro envolveram o uso de soluções aquosas de fenol (Figura 4), substrato que, além de representar uma grande gama de poluentes orgânicos de relevância, está presente em diversos processos industriais que constituem uma fonte direta de poluição ambiental [64].

Figura 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DO FENOL.



FONTE: A autora (2020)

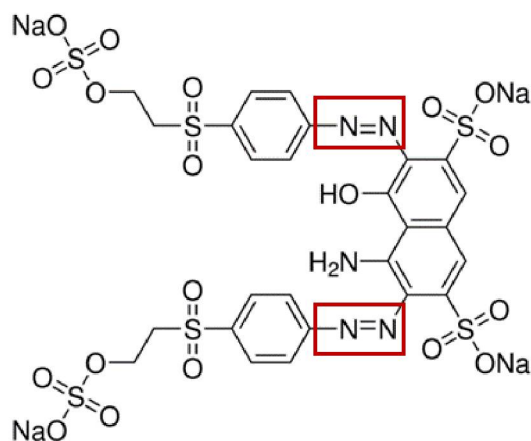
Em estudos de degradação de fenol por persulfato ativado termicamente, J. Ma e colaboradores verificaram um significativo aumento na constante de velocidade quando a temperatura do processo foi aumentada de 30 para 70 °C [29], o que demonstra a elevada dependência da temperatura em sistemas como este.

Em razão do elevado custo operacional envolvido no uso de temperaturas tão elevadas é possível considerar que o processo de ativação térmica do persulfato se justifique melhor no tratamento de resíduos que são gerados em elevadas temperaturas. Deste ponto de vista, o uso de algum corante têxtil como substrato modelo pareceu mais sensato para o estudo de ativação térmica, em razão dessas substâncias apresentarem um elevado apelo ambiental, serem resistentes frente às rotinas convencionais de tratamento [55] e, principalmente, em função de grande parte dos processos de tingimento serem realizados em temperaturas da ordem de 80 °C.

Dentre o grande número de corantes têxteis utilizados no tingimento de fibras de algodão, que corresponde a uma das principais linhas de produção no Brasil, deu-se

preferência ao corante preto reativo 5 (PR5) ($C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, MM: 991,82 g mol⁻¹), cuja estrutura está apresentada na Figura 5, que representa a família de azo-corantes, de reconhecida toxicidade crônica associada a efeitos carcinogênicos e mutagênicos [65]. Essas espécies apresentam uma ou mais ligações azo ($-N=N-$), destacadas na Figura 5, que são um dos alvos das espécies radicalares em reações de POAs.

Figura 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DO AZO-CORANTE PRETO REATIVO 5.



FONTE: Extraído de Merck (website)

Isso posto, para o trabalho aqui apresentado, utilizou-se o fenol como substrato modelo nas ativações do persulfato por radiação e com formas de ferro e, para a ativação térmica, utilizou-se o corante PR5 como molécula alvo.

2.4 QUANTIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE RADICAIS

2.4.1 Emprego de sequestrantes

Uma das maneiras mais amplamente utilizadas na identificação das espécies radicalares predominantes no meio reacional se fundamenta no uso de espécies conhecidas como sequestrantes. Trata-se de moléculas simples, como álcoois, que reagem com os radicais com cinética bastante favorecida, apresentando valores de constantes de velocidade elevados. O emprego desses sequestrantes promove reações de competição, uma vez que os radicais podem reagir tanto com os substratos modelo como com os sequestrantes [66].

Em reações de POAs, são utilizados álcoois como o terc-butanol (TBA), metanol (MeOH), etanol (EtOH) e isopropanol (IPA). Em sistemas contendo radical hidroxila e radical sulfato são bastante utilizados TBA e EtOH, pois o primeiro é considerado praticamente

específico para o radical HO^\bullet , apresentando constante de velocidade da ordem de $3,8\text{--}7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, enquanto que para o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ esse valor é da ordem de $4\text{--}9,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por outro lado, EtOH é utilizado para avaliar o efeito de ambos os radicais, apresentando constantes de velocidade de $1,2\text{--}2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $1,6\text{--}7,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para HO^\bullet e $\text{SO}_4^{\bullet-}$, respectivamente [67,68].

O efeito promovido pelo emprego desses compostos é uma diminuição na taxa de degradação da molécula alvo quando comparada com a degradação na ausência dos álcoois. Figura 6. Em sistemas que apresentam mais de um radical, é possível avaliar qual espécie é mais importante na degradação comparando as constantes de velocidade da degradação na ausência e na presença dos sequestrantes.

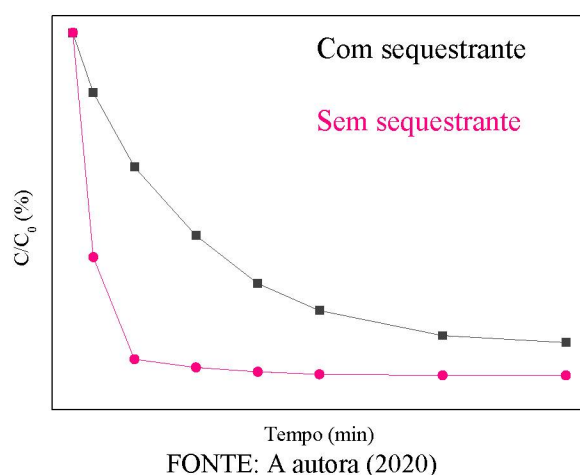


Figura 6 – REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DO EMPREGO DE SEQUESTRANTE NA DEGRADAÇÃO DE UM POLUENTE ORGÂNICO FRENTE À DEGRADAÇÃO NA AUSÊNCIA DO SEUQSTRANTE.

FONTE: A autora (2020)

2.4.2 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR, do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) foi desenvolvida em paralelo com a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), sendo que ambas as técnicas se fundamentam na interação entre a radiação eletromagnética e momentos magnéticos. No caso da espectroscopia de EPR, os momentos magnéticos são oriundos dos elétrons e não dos núcleos atômicos.

Fundamentalmente, a radiação eletromagnética pode ser descrita como campos elétrico (E_1) e magnético (B_1) acoplados, os quais oscilam perpendicularmente à direção de propagação, em uma frequência específica. Na espectroscopia de EPR, tal frequência ocorre na faixa entre 10^9 e 10^{12} s^{-1} (1-1000 GHz). Com a radiação incidida na amostra, ocorre a quebra de degenerescência dos níveis dos momentos magnéticos, conhecido como efeito

Zeeman, resultando nas duas possíveis orientações do momento magnético ($M_s = +1/2$ e $M_s = -1/2$). Quanto maior a intensidade do campo magnético aplicado, maior a separação entre os níveis, sendo que a população de elétrons será maior no nível de menor energia. Quando a frequência de radiação incidente se equipara à separação entre os níveis, ocorre a excitação efetiva dos elétrons do menor para o maior nível energético, observando-se um sinal característico de EPR. Essa condição é conhecida como condição de ressonância e é dada pela Equação 7 [69], na qual g representa o fator giromagnético do elétron, que para o elétron livre vale 2,0023; β_e é a constante de magneton de Bohr, cujo valor é $9,2741 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ e B é o campo magnético.

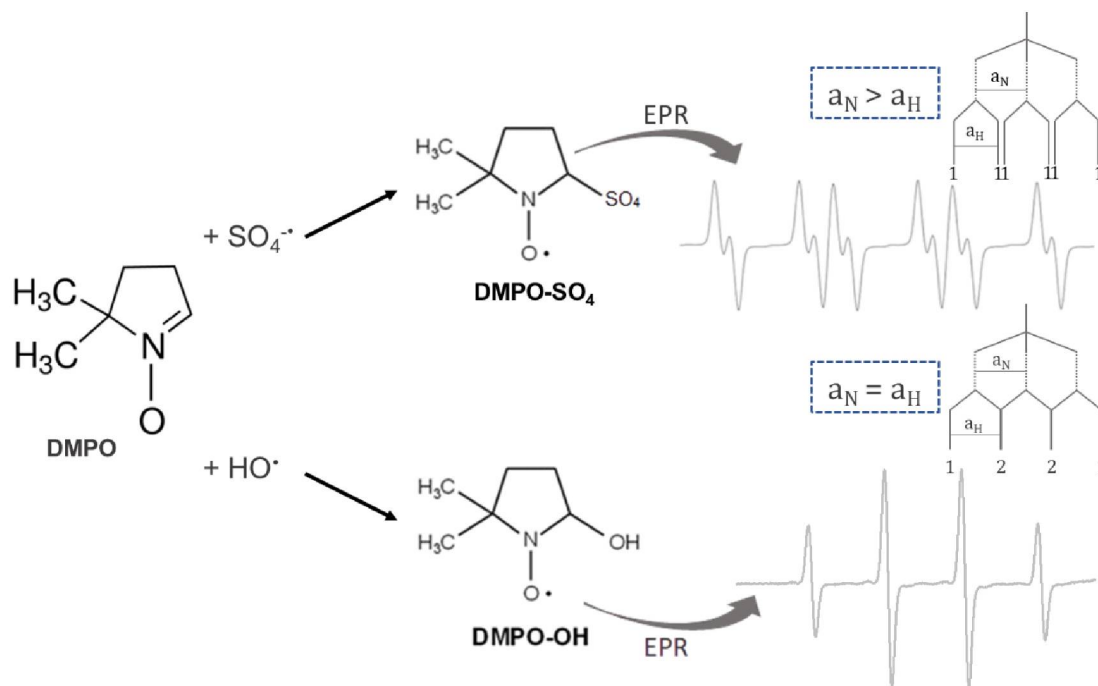
$$\Delta E = h\nu = g\beta_e B \quad \text{Equação 7}$$

Dessa forma, o fenômeno da ressonância magnética consiste em produzir transições entre os dois estados de spin, por meio da absorção de energia proveniente da radiação eletromagnética incidida na amostra.

A técnica de EPR é uma ferramenta com notável aplicação na caracterização e identificação de centros paramagnéticos, o que inclui uma série de radicais livres [70], inclusive aqueles produzidos durante os processos de oxidação avançada. Como os radicais formados nessas reações apresentam tempo de meia vida muito curto, da ordem de 10^{-9} segundos para o radical HO^\bullet , é necessário fazer uso de espécies conhecidas como capturadores (*Spin-Trappers*) que reagem com os radicais, formando adutos que são espécies paramagnéticas estáveis, possibilitando a detecção pelo espectrômetro de EPR.

Existe uma grande variedade de espécies que podem atuar como capturadores, sendo um dos mais amplamente empregados o N-óxido-5,5,-dimetil-1-pirrolina, comumente chamado de DMPO. Esse capturador reage com radicais como o hidroxila e o sulfato. Os adutos formados pelas reações desses dois radicais com a DMPO são: $\bullet\text{DMPO-OH}$ e $\bullet\text{DMPO-SO}_4^-$, que estão representados na Figura 7.

Figura 7 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE DMPO COM O RADICAL HIDROXILA PARA FORMAÇÃO DO ADUTO •DMPO-OH E COM O RADICAL SULFATO PARA FORMAÇÃO DO ADUTO •DMPO-SO₄⁻



FONTE: A autora (2020)

Como ambos os adutos apresentam os mesmos núcleos que possibilitariam interação hiperfina (N e H), poderia se esperar que ambos os sinais fossem equivalentes. Entretanto, a densidade eletrônica do grupo hidroxila e do grupo sulfato modificam a interação do elétron desemparelhado com os núcleos ativos. No caso do radical sulfato, a interação hiperfina com o nitrogênio é diferente da interação hiperfina com o hidrogênio, fazendo com que o sinal se desdobre em seis linhas de mesma intensidade (Figura 7). Já para o radical hidroxila, as interações hiperfinas são equivalentes, o que leva à sobreposição de quatro sinais, resultando no espectro característico com quatro linhas de intensidades 1:2:2:1, também apresentado na Figura 7.

Em função da elevada sensibilidade da técnica e da disponibilidade, as análises para identificação das possíveis espécies radicalares formadas no meio reacional foram conduzidas por espectroscopia de EPR.

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a capacidade de degradação de processos de oxidação avançada fundamentados no uso de persulfato ativado, utilizando como substratos modelo o azo-corante preto reativo 5 e o contaminante de preocupação emergente fenol.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudo de três formas de ativação do persulfato (térmica, fotolítica e por formas de ferro);
- Estudo da influência das principais variáveis operacionais, por meio de planejamentos fatoriais (ativações térmica e fotolítica), na capacidade de degradação dos compostos modelo (preto reativo 5 e fenol);
- Seleção dos sistemas de melhor desempenho (ativações térmica e fotolítica), resultantes dos planejamentos fatoriais, e avaliação:
 - da geração de formas radicalares por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR);
 - da contribuição de diferentes radicais empregando agentes sequestrantes (ativação térmica);
 - de parâmetros cinéticos do processo de degradação;
- Estudo da degradação do fenol por sistemas de persulfato ativado por ferro livre e complexado, nas formas di e tri valente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Como substratos modelo foram utilizados corante preto reativo 5 (Sigma Aldrich, $\geq 55,0\%$) e fenol (Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$), em soluções aquosas de concentração inicial de 40,0 e 10,0 mg L⁻¹, respectivamente.

Soluções estoque de persulfato (50 g L⁻¹) foram preparadas a partir de persulfato de potássio (Merck, $\geq 99,0\%$). Soluções de trabalho foram preparadas no momento do uso por diluição em água ultrapura.

Iodeto de potássio P.A. (KI) (Neon) foi utilizado na concentração de 2,5% (m/v) para estudos de determinação do persulfato residual.

Nos estudos de ativação por ferro foram utilizados sulfato de ferro (II) heptahidratado (Merck, 99,5%) e sulfato de ferro (III) purificado (J. T. Baker), ambos na concentração de 1,11 mmol L⁻¹. Além disso, utilizou-se o complexante ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA sal dissódico PA ACS dihidratado, Qhemis) em concentração de 1,11 mmol L⁻¹.

Para interromper as reações de degradação foi utilizada uma solução de tiosulfato de sódio P.A. (30,0 g L⁻¹) (Neon).

O solvente utilizado nas análises por cromatografia a líquido foi acetonitrila de grau HPLC (J. T. Baker). Água ultrapura foi obtida em sistema de purificação de água Milli-Q (Milli-Q, 18.2 m x cm, Millipore-Simplicity UV).

No monitoramento de espécies radicalares por EPR foi empregado o capturador de radicais N-óxido-5,5,-dimetil-1-pirrolina (DMPO; Santa Cruz Biotechnology), na concentração de 4,00 mmol L⁻¹.

Sequestrantes de radicais, como terc-butanol (Sigma-Aldrich, 99,0%) e etanol (J. T. Baker, $>99,9\%$), foram utilizados em solução aquosa, em concentração de 100 mmol L⁻¹.

Dimetilsulfóxido (DMSO) (Synth, 99,9%) foi utilizado como solvente para estudos complementares de espécies radicalares por EPR.

4.2 CONTROLE ANALÍTICO

4.2.1 Determinação de persulfato residual

O teor de persulfato residual foi determinado por técnica espectrofotométrica, empregando um método adaptado a partir daquele descrito por Liang et al. (2008). O método consiste na avaliação espectrofotométrica da formação de iodo, que resulta da reação entre

persulfato, em diferentes concentrações, e KI (2,5% (m/v), 2 mL) [71]. A reação foi acompanhada utilizando-se o equipamento Cary 50 Varian, em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e modo de varredura, na faixa de 250 a 800 nm. Curvas analíticas foram elaboradas em triplicata, cobrindo-se a faixa de concentração compreendida entre 5,00 e 50,0 mg L⁻¹ de persulfato. O comprimento de onda (λ) monitorado foi 350 nm.

A avaliação da decomposição de persulfato foi realizada na ausência dos substratos modelo, coletando-se alíquotas nos tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, inseridas em tubos de ensaio contendo 2 mL da solução de KI 2,5%. A reação se processou por 24 horas e, posteriormente, foi feita a leitura utilizando o equipamento acima descrito.

4.2.2 Monitoramento da degradação do corante PR5 por espectrofotometria UV-Vis

A degradação do corante preto reativo 5 foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis, em equipamento Cary 50 Varian, utilizando-se cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e modo de varredura, na faixa de 200 a 800 nm. O comprimento de onda máximo monitorado para o corante foi 595 nm, o qual foi utilizado na construção de curvas analíticas. Tais curvas foram construídas em triplicata, cobrindo a faixa entre 2,50 e 40,0 mg L⁻¹, com seis pontos de concentração.

4.2.3 Monitoramento da degradação de fenol por LC-DAD

A concentração de fenol foi determinada por cromatografia a líquido, utilizando-se equipamento Varian LC-920, equipado com detector de arranjo de diodos (DAD). Em todas as análises utilizou-se uma coluna de octadecilsilano C18 (microsorb- MV100-5, 250 x 4,6 mm; 5 μ m) e pré-coluna C18 da mesma marca. A fase móvel foi constituída de água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente B), os quais foram previamente filtrados em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) com diâmetro de 0,45 μ m e colocados em banho ultrassônico por 30 minutos.

As condições de eluição foram modificadas a partir de procedimento descrito por Stets et al., 2018: 0-12 min: 15 - 100% B; 12-15 min: 100% B, 15-16 min: 100-15% B, 16-19 min: 15% B, utilizando-se vazão de 0,60 mL min⁻¹ e volume de injeção de 50 μ L. O comprimento de onda monitorado foi 212 nm e temperatura 30 °C [34].

A curva analítica para o fenol foi construída em triplicata, na faixa de concentração de 0,500 a 10,0 mg L⁻¹, com base na área de pico integrada para os cromatogramas obtidos.

4.2.4 Monitoramento da formação de radicais por EPR

O monitoramento da formação de espécies radicalares foi conduzido em espectrômetro Bruker EMX-Micro, operando em banda X, utilizando-se os parâmetros de operação descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – PARÂMETROS DE OPERAÇÃO EMPREGADOS NOS EXPERIMENTOS DE MONITORAMENTO DE ESPÉCIES RADICALARES POR EPR.

Potência de micro-ondas	5 mW
Frequência de micro-ondas	9,759457 GHz
Amplitude de modulação	1,00 G
Varredura de campo magnético	154,7 G
Tempo de varredura	41,94 s
Constante de tempo	2,56 ms

As reações foram conduzidas em *vials* de vidro âmbar, nas ativações térmica e por formas de ferro, e de quartzo, na ativação por radiação UV. Para isso, uma solução de persulfato na concentração de 300 mg L⁻¹ e uma solução de DMPO (4,00 mmol L⁻¹) foram misturadas nos respectivos frascos de reação. Quando a ativação se deu por temperatura, os *vials* contendo as soluções foram deixados em banho-maria, cuja temperatura foi controlada por um banho termostatizado. As reações cuja ativação se deu por formas solúveis de ferro foram deixadas em agitação constante durante o tempo de reação. No caso da ativação conduzida por radiação, a lâmpada halógena foi posicionada em cima do tubo de quartzo, a 7 cm da solução, e a lâmpada a vapor de Hg, ao lado do tubo de quartzo, a uma distância aproximada de 5 cm. Em todos os casos, alíquotas de 3 µL foram retiradas a cada 15 minutos, inseridas em capilares de vidro, que foram selados e inseridos na cavidade do espectrômetro.

4.3 ATIVAÇÃO DO PERSULFATO

4.3.1 Ativação térmica

Os estudos de ativação térmica de persulfato envolveram a degradação do corante preto reativo 5 ($C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$), avaliando os efeitos das variáveis temperatura (T), concentração de persulfato (C_{PS}) e pH, por um sistema de planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se os níveis apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – VARIÁVEIS E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO E A DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO.

Variável	Nível		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	50	65	80
C _{Ps} (mg L ⁻¹)	100	200	300
pH	4,00	6,00	8,00

Cada um dos experimentos do planejamento fatorial foi conduzido em reator refrigerado com água, com volume de reação 100 mL, acoplado a um banho termostatizado, que possibilitou o controle de temperatura. As reações foram acompanhadas por 120 minutos, sendo que alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min e imediatamente adicionadas em tubos de ensaio contendo tiosulfato de sódio (1,50 g L⁻¹) para interromper a reação. A degradação do corante foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis. Analogamente, experimentos controle também foram realizados, avaliando a degradação do corante apenas com o persulfato.

4.3.1.1 Identificação de radicais empregando sequestrantes

As reações envolvendo o estudo de sequestrantes foram conduzidas de forma análoga àquela descrita na seção anterior, porém as condições experimentais foram as que apresentaram melhores resultados a partir do planejamento fatorial. Sendo assim, as soluções foram preparadas e adicionadas aos reatores refrigerados por água, adicionando-se 1 mL de sequestrante (terc-butanol ou etanol) absoluto (concentração final 100 mmol L⁻¹). As reações foram acompanhadas por 120 minutos, sendo que alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min e imediatamente adicionadas em tubos de ensaio contendo tiosulfato de sódio (1,50 g L⁻¹) para interromper a reação. A degradação do corante foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis.

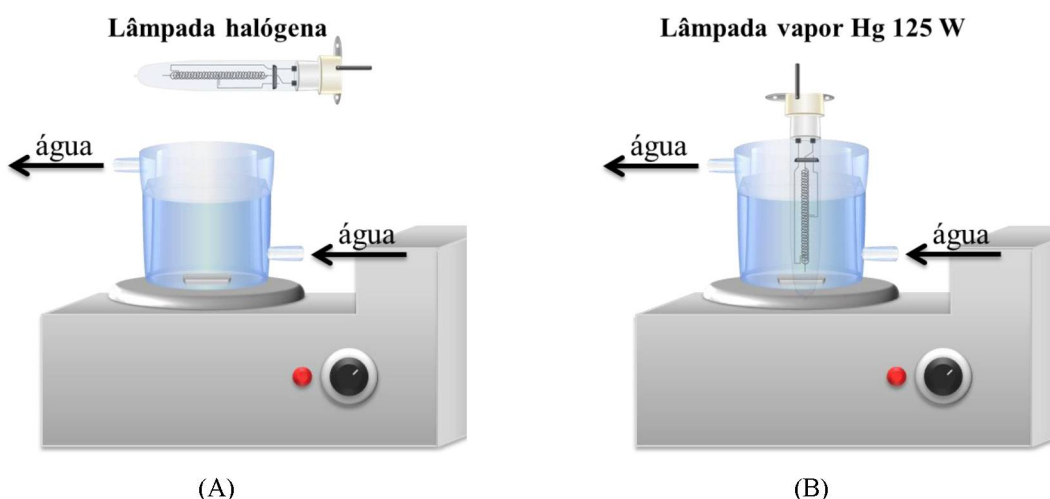
4.3.2 Ativação por radiação

Na ativação do persulfato por radiação foram utilizadas como fonte de radiação uma lâmpada halógena XELUX em formato palito (91 mm de comprimento e 14 mm de diâmetro), com especificações técnicas: 250 W de potência, fluxo luminoso de 3750 lm e temperatura da cor de 3000 K e uma lâmpada vapor de Hg OSRAM sem o bulbo protetor (145 mm de

comprimento e 16 mm de diâmetro), com especificações técnicas: 125 W de potência, fluxo luminoso de 6300 lm e temperatura de cor 4000 K.

Os experimentos foram conduzidos em reatores de 100 mL e 200 mL refrigerados com água, com concentração inicial de fenol de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. No caso da lâmpada halógena, esta foi posicionada acima do reator a uma distância de 7 cm da solução, conforme mostrado na Figura 8-A. A lâmpada vapor de Hg foi inserida em um bulbo de vidro Pyrex e imersa na solução, como mostrado na Figura 8-B.

Figura 8 – FIGURA ESQUEMÁTICA REPRESENTANDO A MONTAGEM DO EXPERIMENTO PARA DEGRADAÇÃO DO FENOL POR ATIVAÇÃO DO PERSULFATO VIA RADIAÇÃO UV EMPREGANDO LÂMPADA HALÓGENA (A) E LÂMPADA VAPOR DE Hg 125 W (B).



FONTE: B. Cestaro (2019).

Os efeitos das variáveis concentração de persulfato (C_{PS}) e pH foram avaliados por um planejamento fatorial 2^2 , cujos níveis estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – VARIÁVEIS E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA AVALIAR A DEGRADAÇÃO DE FENOL VIA ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO UV EMPREGANDO LÂMPADAS HALÓGENA E VAPOR DE Hg.

Variável	Nível		
	-1	0	+1
$C_{PS} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	100	200	300
pH	4,00	6,00	8,00

As reações foram acompanhadas por 120 minutos, sendo que alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min e imediatamente adicionadas em *vials* (2 mL)

contendo tiosulfato de sódio ($5,00 \text{ g L}^{-1}$) para interromper a reação. A degradação de fenol foi avaliada por cromatografia a líquido. Analogamente, experimentos controle também foram realizados, avaliando a degradação do fenol apenas com o persulfato ou apenas por fotólise (emprego das lâmpadas sem adição de persulfato).

4.3.3 Ativação por formas de ferro

Nos testes iniciais de ativação do persulfato com sais de ferro foram utilizados sulfato de ferro (II) heptahidratado e sulfato de ferro (III), ambos na concentração de $1,11 \text{ mmol L}^{-1}$. Estudos adicionais foram realizados na presença de EDTA na concentração de $1,11 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os experimentos com ferro livre foram conduzidos em reatores de 100 mL, nos quais foram adicionadas soluções de fenol na concentração inicial de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH ajustados para 3,00. Os respectivos sais de ferro foram adicionados e, posteriormente, o persulfato. As reações foram mantidas sob agitação e acompanhadas por 120 minutos, sendo que alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min e imediatamente adicionadas em *vials* (2 mL) contendo tiosulfato de sódio ($5,00 \text{ g L}^{-1}$) para interromper a reação. A degradação de fenol foi avaliada por cromatografia a líquido.

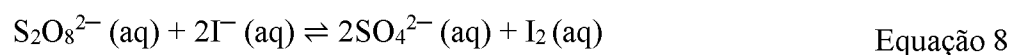
As reações com ferro complexado foram conduzidas de forma similar, em pH 7,00 e adicionando-se EDTA antes de adicionar os sais de ferro. Estas reações foram acompanhadas por tempos mais longos, em função do meio reacional ser mais brando. Portanto as alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 horas de reação e imediatamente adicionadas em *vials* (2 mL) contendo tiosulfato de sódio ($5,0 \text{ g L}^{-1}$) para interromper a reação. A degradação de fenol foi avaliada por cromatografia a líquido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONTROLE ANALÍTICO

5.1.1 Determinação de persulfato residual

A determinação de persulfato residual foi realizada por espectrofotometria, recorrendo-se a um método que se fundamenta na reação redox entre persulfato e iodeto [71]. A reação leva à formação de iodo (Equação 8), cujo espectro apresenta dois comprimentos de onda máximos de absorção, sendo um deles em 350 nm (Figura 9-A).



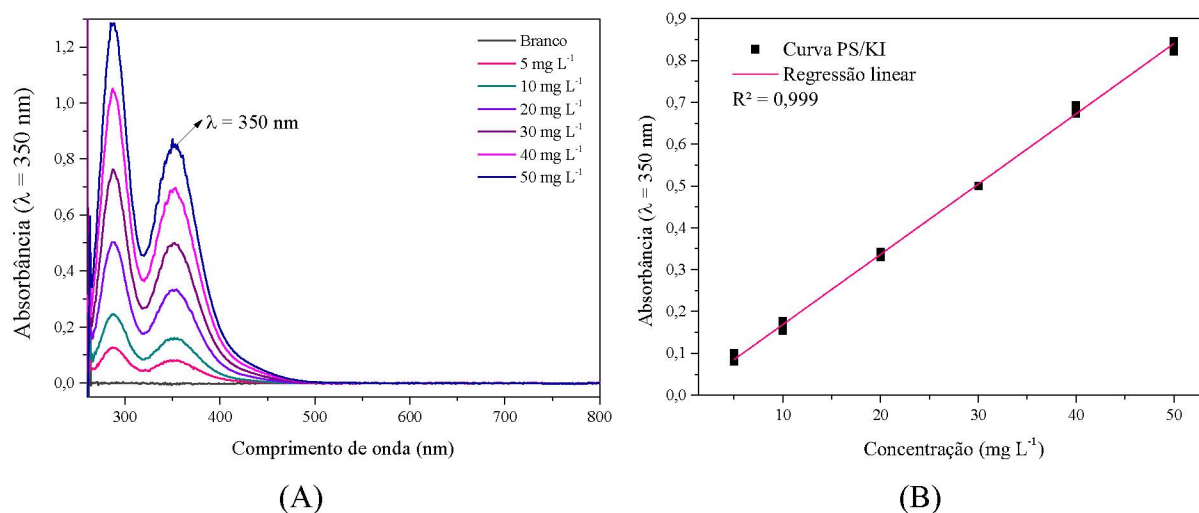
Uma curva analítica foi elaborada em triplicata, com padrões aquosos de persulfato de potássio, cobrindo-se a faixa entre 5,00 e 50,0 mg L⁻¹. A referida curva se mostrou linear, com coeficiente de determinação (R²) de 0,999 (Figura 9-B). Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados seguindo a resolução da ANVISA [72], a partir das Equações 9-A e 9-B, obtendo-se valores de 0,906 e 2,75 mg L⁻¹, respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{LOD} &= \frac{3,3*s}{b} & \text{LOQ} &= \frac{10*s}{b} \\ \text{(A)} & & \text{(B)} & \end{aligned} \quad \text{Equação 9}$$

Nas quais:

- s = estimativa do desvio padrão;
- b = coeficiente angular da curva (n=3).

Figura 9 – ESPECTROS UV-Vis DO IODO FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO COM PERSULFATO DE POTÁSSIO EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES (A) E CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE PERSULFATO RESIDUAL (B).



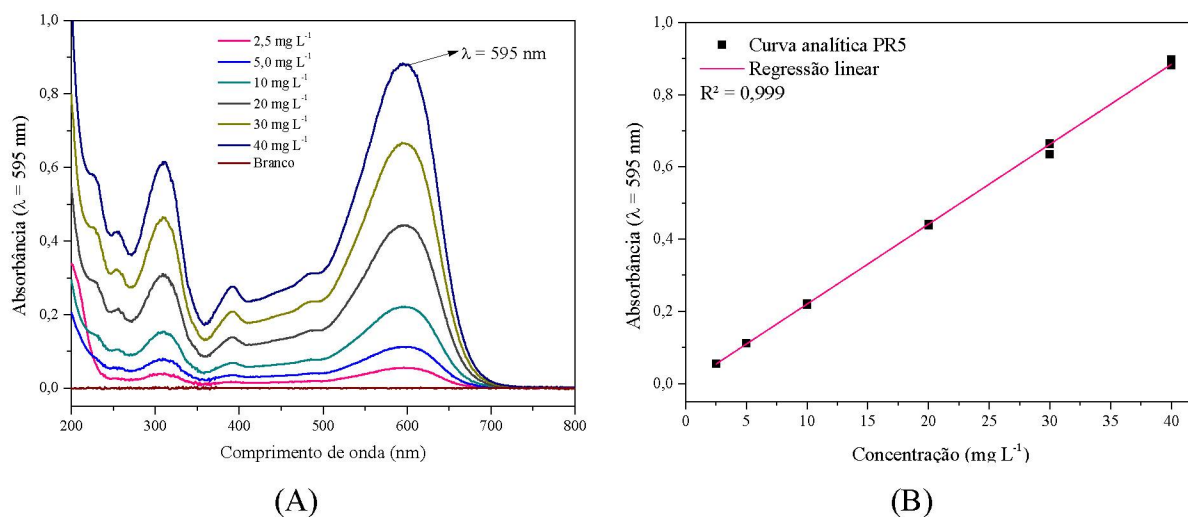
FONTE: A autora (2020)

5.1.2 Monitoramento da degradação do corante PR5 por espectrofotometria UV-Vis

A degradação do corante PR5 foi monitorada por espectrofotometria (Figura 10-A), registrando-se o sinal de absorbância no comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda = 595$ nm), em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

A curva analítica, elaborada em triplicata na faixa de concentração compreendida entre 2,50 e 40,0 mg L⁻¹, apresentou boa linearidade ($R^2 = 0,999$) e LOD e LOQ, calculados a partir da resolução da ANVISA [72], de 0,473 e 1,43 mg L⁻¹, respectivamente (Figura 10-B).

Figura 10 – ESPECTRO UV-Vis (A) OBTIDO PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA (B) DO CORANTE PRETO REATIVO 5, NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 2,50 A 40,0 mg L⁻¹.



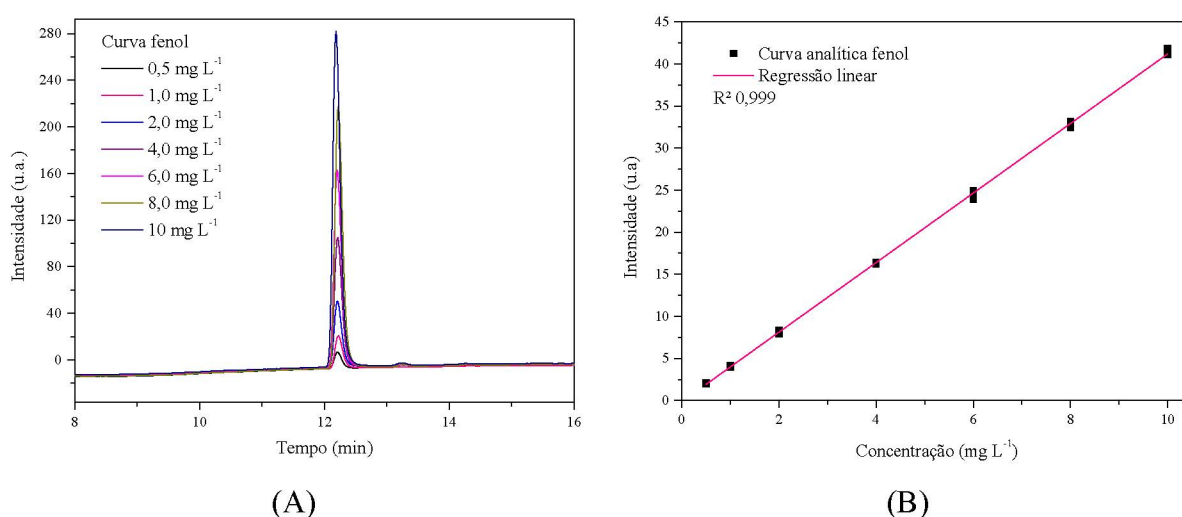
FONTE: A autora (2020)

5.1.3 Monitoramento da degradação de fenol por LC-DAD

A determinação de fenol foi realizada por cromatografia a líquido com detecção por arranjo de diodos, utilizando-se um sistema de eluição que permitiu um tempo de retenção de aproximadamente 12 minutos (Figura 11-A).

A curva analítica foi elaborada entre 0,500 a 10,0 mg L⁻¹ (Figura 11-B), observando-se boa linearidade ($R^2 = 0,999$) e limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), calculados seguindo a resolução da ANVISA [72], de 0,0874 e 0,265 mg L⁻¹, respectivamente.

Figura 11 – CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE FENOL (A) UTILIZADOS PARA ELABORAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA (B).



FONTE: A autora (2020)

5.2 ATIVAÇÃO TÉRMICA DO PERSULFATO

5.2.1 Degradação do corante PR5

A ativação térmica de persulfato foi inicialmente avaliada por um planejamento fatorial de experimentos 2³, a partir do qual foram estudados os efeitos das variáveis: temperatura (T), concentração de persulfato (C_{PS}) e pH. A matriz utilizada nessas análises, bem como resultados relacionados com a degradação do corante PR5 em cada experimento, estão sumarizados na Tabela 5.

Em geral, a ativação térmica de persulfato leva à geração de espécies radicalares que permitem a rápida degradação de moléculas orgânicas, usualmente seguindo cinéticas de primeira ordem (Equação 10) ou pseudo-primeira ordem, no caso de algum reagente ser adicionado em excesso no meio reacional.

$$C = C_0 \cdot \exp(-kt)$$

Equação 10

Na qual:

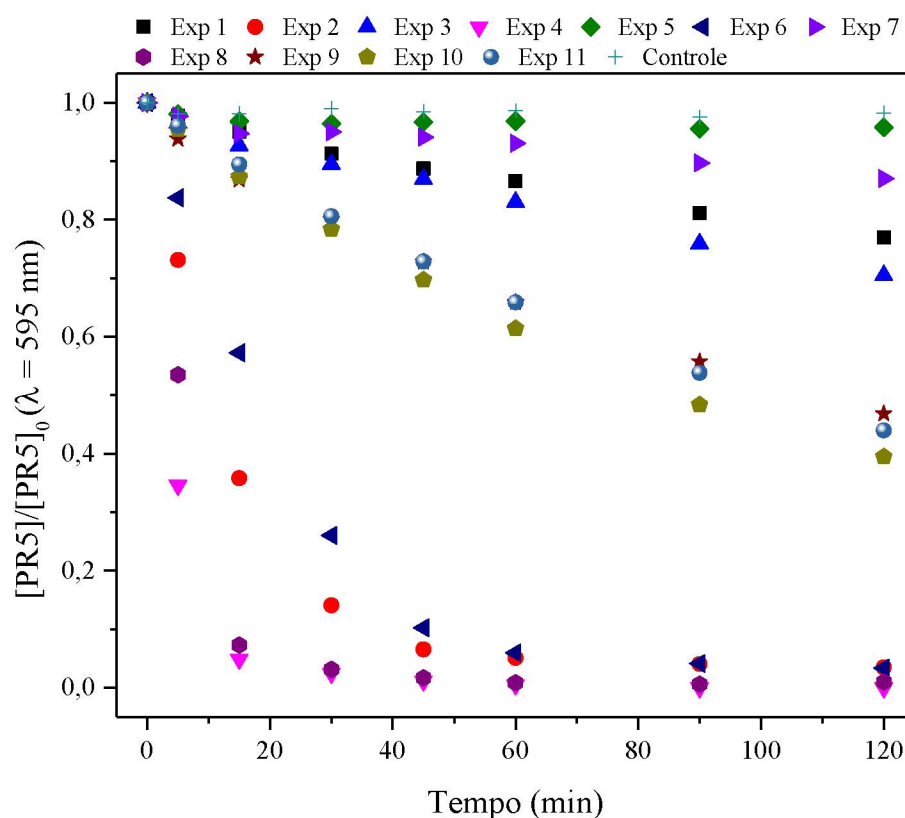
- C = concentração do substrato (mol L⁻¹) no tempo t;
- C₀ = concentração inicial do substrato (mol L⁻¹);
- t = tempo de reação (s);
- k = constante de velocidade.

Tabela 5 – MATRIZ UTILIZADA PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO E A DEGRADAÇÃO DO PR5.

Exp	T (1)	C _{ps} (2)	pH (3)	1x2	1x3	2x3	1x2x3	k (s ⁻¹)	R ²	%degradação (após 5 min)
1	-	-	-	+	+	+	-	-	-	2,24
2	+	-	-	-	-	+	+	1,15x10 ⁻³	0,993	26,9
3	-	+	-	-	+	-	+	-	-	3,54
4	+	+	-	+	-	-	-	3,72x10 ⁻³	0,994	65,5
5	-	-	+	+	-	-	+	-	-	1,93
6	+	-	+	-	+	-	-	7,52x10 ⁻⁴	0,993	16,3
7	-	+	+	-	-	+	-	-	-	2,31
8	+	+	+	+	+	+	+	2,44x10 ⁻³	0,993	46,6
9	0	0	0	0	0	0	0	6,17x10 ⁻³	0,996	6,49
10	0	0	0	0	0	0	0	7,81x10 ⁻³	0,999	4,52
11	0	0	0	0	0	0	0	6,82x10 ⁻³	0,999	3,90
Média										4,96
Desvio padrão										1,35

A Figura 12 apresenta o perfil de decaimento observado para todos os experimentos do planejamento fatorial da ativação térmica do persulfato, cuja resposta foi a degradação do corante preto reativo 5, ou seja, o decaimento da concentração em função do tempo de reação, incluindo o experimento controle, que foi conduzido em temperatura ambiente.

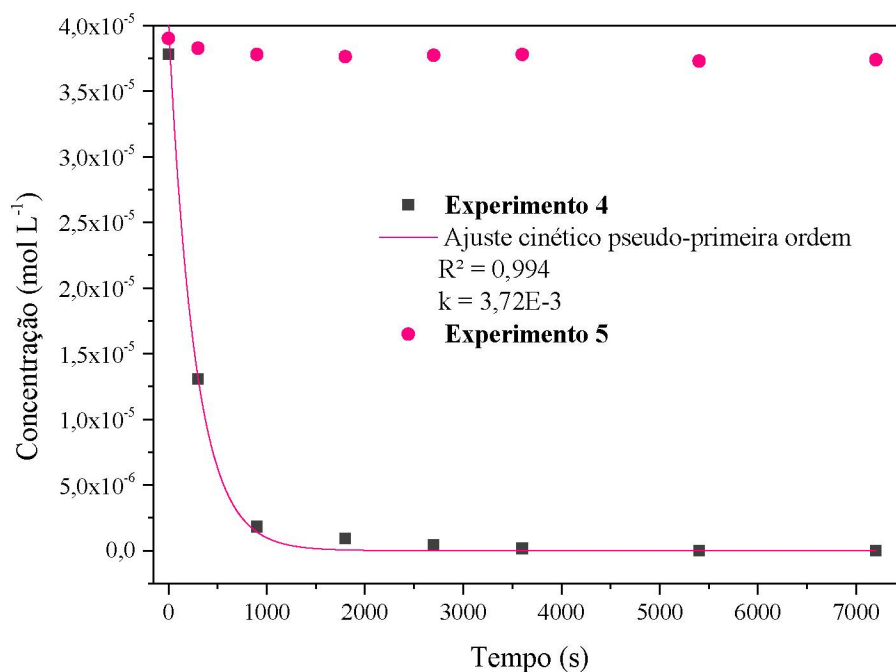
Figura 12 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO TÉRMICA DO PERSULFATO.



FONTE: A autora (2020)

Observa-se, na Tabela 5, que a constante de velocidade é apresentada apenas para alguns experimentos. Isso se deve ao fato de que, conforme mostrado na Figura 12, a degradação do substrato modelo pode ser bem ajustada a uma cinética de pseudo-primeira ordem no caso do experimento 4 (tomado como exemplo por apresentar a melhor taxa de degradação). Entretanto, em condições de baixa taxa de degradação (experimentos 1, 3, 5 e 7; experimento 5 explicitado na Figura 13) o perfil de decaimento da concentração do corante não se apresentou minimamente exponencial, o que impediu o ajuste cinético. Por este motivo, o cálculo dos efeitos do planejamento foi fundamentado na taxa de degradação observada em cinco minutos de tratamento, o que foi calculado com base nos valores de absorbância em 595 nm. A escolha pelo tempo de cinco minutos de reação para o cálculo dos efeitos das variáveis baseou-se no experimento com melhor taxa de degradação (experimento 4) o qual, após esse tempo, apresentou um espectro de absorção diferente daquele observado para o corante PR5, indicando a presença de outras espécies no meio reacional.

Figura 13 – AJUSTE CINÉTICO OBTIDO A PARTIR DA RESPOSTA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PR5 POR PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE, NAS CONDIÇÕES REACIONAIS DO EXPERIMENTO 4 ($C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80 \text{ °C}$ E $\text{pH} = 4,00$) E PERFIL DE DEGRADAÇÃO OBSERVADO NO EXPERIMENTO 5 ($C_{PS} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 50 \text{ °C}$ E $\text{pH} = 8,00$).



FONTE: A autora (2020)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5, foram calculados os efeitos das variáveis experimentais apresentados na Tabela 6.

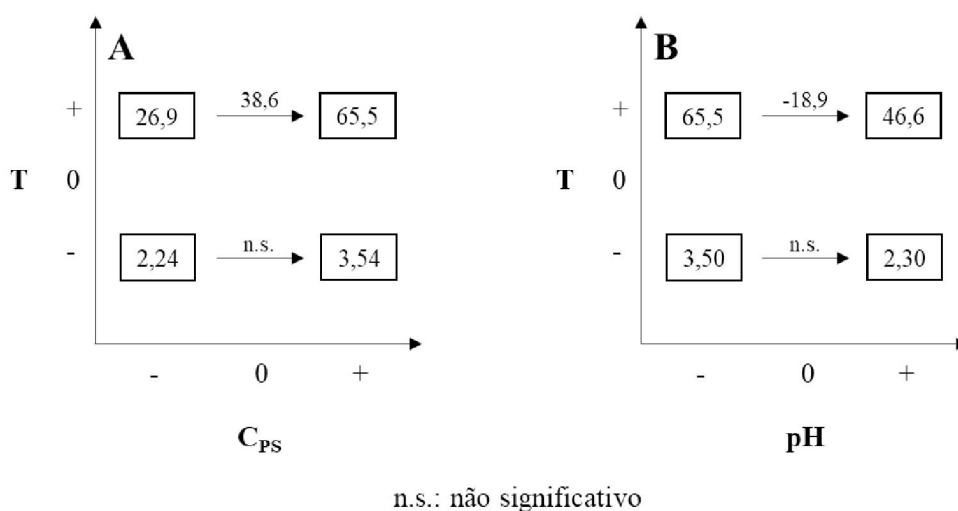
Tomando como base a estimativa do desvio padrão (s) observada na análise em triplicata do ponto central e o fator de Student correspondente (t), com 95% de confiança, o valor da estimativa do desvio do efeito corresponde a 3,95. Com base neste valor, é possível concluir que importantes efeitos positivos são associados à temperatura e à concentração de persulfato, enquanto que um efeito negativo de menor significância é associado ao pH. De acordo com estes efeitos a melhor condição de degradação foi alcançada para as condições do experimento 4 ($T(+)$, $C_{PS}(+)$ e $\text{pH}(-)$).

Tabela 6 – VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ ESTUDADO.

Variável	Valor do efeito	Significativo
T (1)	36,3	Sim
C _{PS} (2)	17,6	Sim
pH (3)	-7,77	Sim
1x2	16,8	Sim
1x3	-28,0	Sim
2x3	-2,30	Não
1x2x3	-1,83	Não
t(95%, v=2) x s		3,95

Dois efeitos de ordem superior foram observados, os quais podem ser melhor visualizados nas representações bidimensionais da Figura 14. Nestas representações, observa-se que o efeito positivo da concentração de persulfato (A: 38,6 pontos percentuais (p.p.)) e o efeito negativo do pH (B: 18,9 p.p.) só se manifestam em elevadas temperaturas (T(+)), condição na qual a ativação do persulfato é favorecida.

Figura 14 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE T E C_{PS} (A) E T E pH (B).



FONTE: A autora (2020)

A forte influência da temperatura na degradação do corante é coerente com a existência de uma barreira energética (energia de ativação) que deve ser ultrapassada para que

aconteça a quebra da ligação O–O e a concomitante formação de radicais sulfato em solução. Essa é uma das variáveis mais importantes na otimização de sistemas de persulfato ativado termicamente, sendo que estudos mostram que uma pequena variação na temperatura (da ordem de 5 °C) pode favorecer a degradação do substrato modelo em menores tempos de reação ou aumentar a eficiência de degradação [29,73].

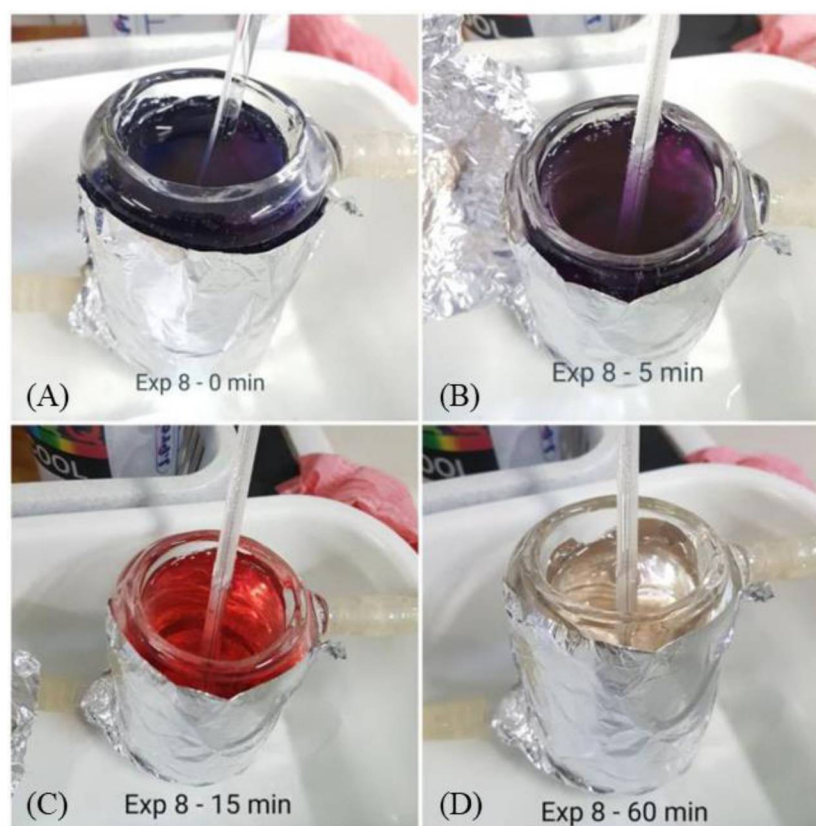
Já o efeito positivo da concentração de persulfato pode ser entendido de maneira intuitiva, admitindo-se que maiores concentrações do reagente favorecem a formação de radicais, principalmente em reações radicalares, nas quais os radicais formados reagem com o substrato modelo ou com sequestrantes presentes no meio por reações cineticamente favoráveis. Dessa forma, ao aumentar a concentração do reagente, aumenta-se a quantidade de radicais, que resultam na maior taxa de degradação da molécula alvo. Essa conclusão pôde ser obtida para as concentrações experimentadas no presente trabalho, porém um aumento muito dramático na concentração de persulfato pode resultar no sequestro dos radicais formados e diminuir a degradação dos substratos modelos. No estudo conduzido por Monteagudo, González e Expósito, em 2015, diversas formas de ativação de persulfato foram avaliadas na degradação *in situ* de carbamazepina. Um dos resultados mais relevantes mostra que o excesso de persulfato pode levar a reações improdutivas, que não envolvem a geração de radical sulfato, ou a reações de sequestro de radicais, que tendem a diminuir a eficiência de degradação do processo. Assim, aplicações *in situ* requerem um adequado controle da concentração do precursor, de maneira a viabilizar a geração de radicais com a menor temperatura possível [62], o que faz com que a otimização das variáveis experimentais seja crucial para essas reações.

O pH apresentou efeito significativo, porém negativo, mostrando que a reação é favorecida em meio ácido. De maneira geral, estima-se que a capacidade de degradação do persulfato termicamente ativado possa ser significativamente melhorada em meio alcalino, em razão do favorecimento da reação entre radical sulfato e íon hidróxido e, portanto, da geração de radical hidroxila (que apresenta potencial padrão de redução maior que o do radical sulfato). Entretanto, este postulado pode não ser de alcance universal, uma vez que a degradação de muitas moléculas pode ser viabilizada não apenas pelo radical hidroxila, mas também pelo radical sulfato, sendo que este último, mesmo apresentando um menor potencial padrão de redução, pode ser mais ativo em decorrência do seu maior tempo de meia-vida. Deve-se destacar, ainda, que o papel de ambos os radicais é importante no estudo de reações envolvendo persulfato ativado, uma vez que eles reagem com moléculas orgânicas por diferentes mecanismos: o radical sulfato atua preferencialmente por transferência eletrônica,

em função da sua alta afinidade eletrônica, enquanto que o radical hidroxila reage por abstração de hidrogênio e adição eletrofílica [74].

Em reações de degradação de corantes por processos Fenton é comum verificar a rápida remoção da cor, em razão da elevada reatividade do radical hidroxila frente às ligações azo que são responsáveis pela conjugação que resulta na cor de azo-corantes ou aos grupos cromóforos de outras classes de corantes. Porém, no caso da degradação do corante PR5 por persulfato termicamente ativado, observou-se uma mudança de coloração da solução durante a reação. Em solução aquosa, o corante PR5 apresenta-se na cor azul escuro (Figura 15-A) e, à medida que a reação evoluiu, observou-se a aparição de uma coloração violeta (Figura 15-B), decorrente da mistura da coloração original do corante com a de uma nova espécie que está sendo formada, que apresenta um tom rosa-avermelhado (Figura 15-C). Esta mudança de cor indica a formação de outra espécie no meio reacional, a qual também absorve na região do visível.

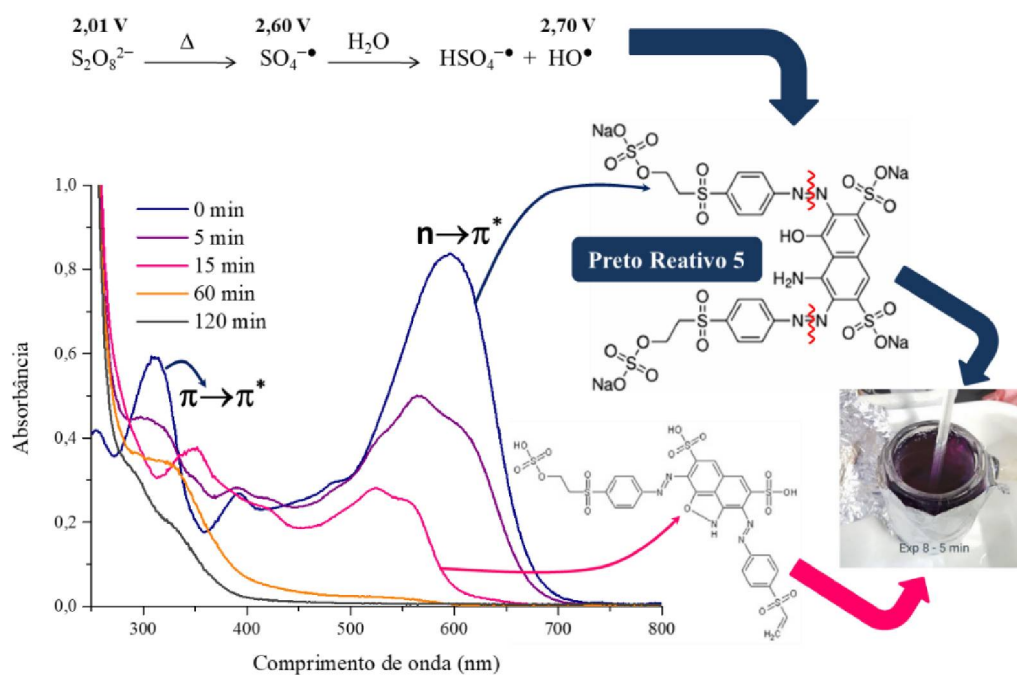
Figura 15 – EVOLUÇÃO DA COLORAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DO CORANTE PRETO REATIVO 5 DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 8,00; $T = 80^\circ\text{C}$.



FONTE: A autora (2020)

De acordo com os espectros apresentados na Figura 16, o corante PR5 apresenta duas bandas principais na região UV-Vis, uma em razão da absorção associada a transições $n \rightarrow \pi^*$ [75] e outra às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ [76]. Após 15 minutos de tratamento, nas condições do experimento 8, ambas as bandas são deslocadas, o que é compatível com o surgimento de outra(s) molécula(s) contendo grupos cromóforos (responsáveis pela coloração da substância). A mesma mudança de coloração também foi observada para o experimento 4, em pH 4, porém as fotografias foram tiradas apenas para o experimento 8.

Figura 16 – EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE E REPRESENTAÇÃO DO POSSÍVEL MECANISMO DE DEGRADAÇÃO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 8,00; $T = 80^\circ \text{C}$.



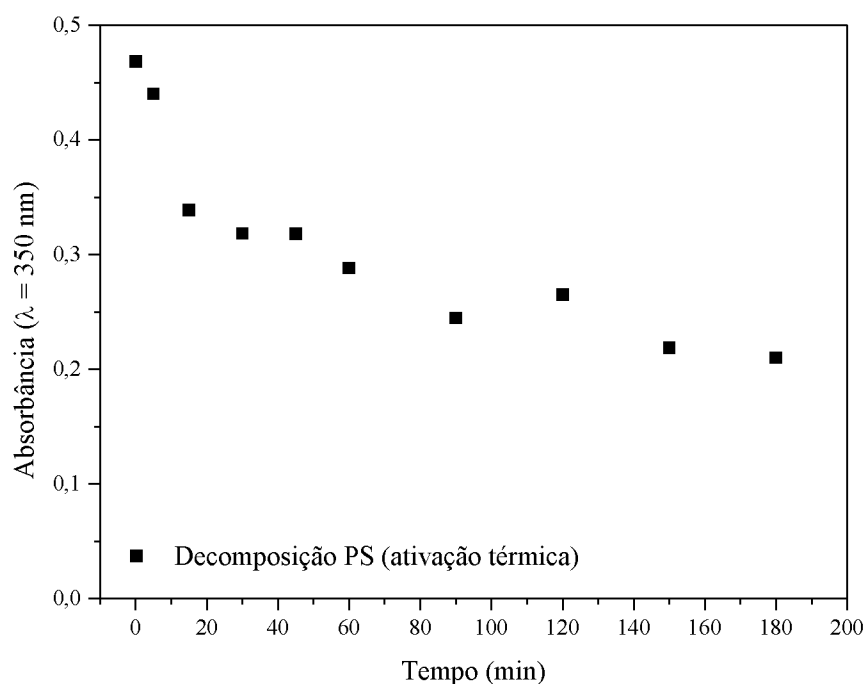
FONTE: A autora (2020)

Um estudo realizado por D. Jager e colaboradores em 2018 apresenta uma alternativa eletroquímica de degradação do corante PR5, no qual são apresentados espectros de massa dos subprodutos formados [77]. Apesar do processo de degradação não ser o mesmo, os autores reportam um produto de degradação que é formado por ciclização intramolecular mediado pela ação de radical hidroxila em um dos anéis. Como a reação preserva ambas as ligações azo (Figura 16 - seta rosa), o composto também é colorido. Compostos dessa natureza também foram observados por M. Bhaumik e colaboradores (2017) em um estudo de

degradação do PR5 por processos catalíticos mediados por Fe-TiO₂ e assistido por ultrassom [78].

Finalmente, a decomposição térmica do persulfato foi avaliada nas condições de maior capacidade de degradação, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 17. Os resultados mostram que a decomposição de persulfato ocorre lentamente, com um perfil que se assemelha a uma cinética de primeira ordem. Neste processo é esperada a quebra homolítica da ligação O–O e a consequente geração de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, espécie que dá início às reações radicalares que levam à degradação do corante.

Figura 17 – AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO POR MEIO DA ATIVAÇÃO TÉRMICA NAS CONDIÇÕES: $C_{\text{PS}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$, pH 4,00.



FONTE: A autora (2020)

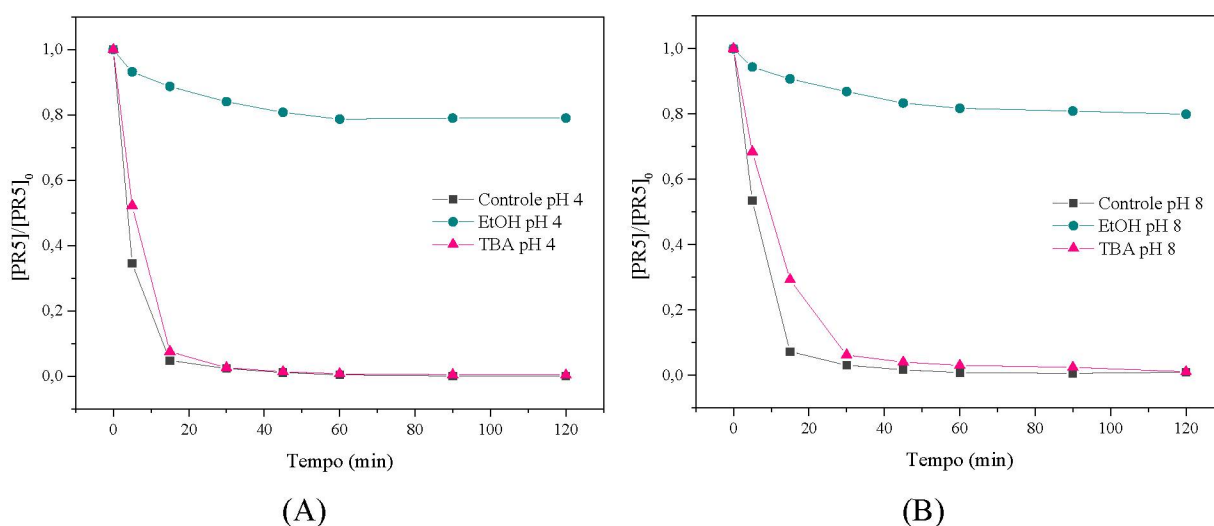
5.2.2 Avaliação da participação de radicais na degradação do corante PR5

Com o intuito de verificar a relevância das formas radicalares nos processos mediados pela ativação térmica de persulfato, foram realizados estudos de degradação do corante modelo na presença de sequestrantes de radical. Para essa finalidade foram utilizados etanol, que sequestra radical hidroxila e sulfato com elevada eficiência, e terc-butanol, que sequestra preferencialmente radical hidroxila [68]. Os resultados apresentados na Figura 18 mostram que na ausência de sequestrantes a degradação do corante se processa rapidamente, o que

permite a remoção praticamente completa da cor associada ao azo-corante em tratamentos da ordem de 30 minutos, tanto em pH 4,00 quanto em pH 8,00.

Na presença de terc-butanol o processo de degradação permanece praticamente inalterado em pH 4,00, enquanto que em pH 8,00 a degradação se processa de forma ligeiramente mais lenta. Por outro lado, a reação se mostra bastante desfavorecida na presença de etanol, em ambos os valores de pH, o que sugere uma relevante participação do radical sulfato no processo.

Figura 18 – ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PR5 POR ATIVAÇÃO TÉRMICA DE PERSULFATO UTILIZANDO-SE OS SEQUESTRANTES ETANOL E TERC-BUTANOL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: (A) $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4,00; $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{PR5} = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 8,00; $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



FONTE: A autora (2020)

Na Tabela 7 são apresentados os valores das constantes de velocidade calculadas para as degradações, na ausência e na presença dos sequestrantes de radicais. Estes resultados corroboram a pequena influência do TBA no processo de degradação, o que sugere uma pequena participação de radical hidroxila, como esperado para o experimento conduzido em pH 4,00. Na presença de etanol a degradação se processa lentamente, sem apresentar um decaimento exponencial que permita o cálculo das constantes de velocidade. Este resultado corrobora a relevante participação de radical sulfato no processo de degradação. É relevante mencionar que, na ausência de sequestrantes o processo de degradação é favorecido em pH 4,00, condição que favorece, preferencialmente, a formação de radical sulfato.

Tabela 7 – CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS PARA OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE PR5 NA PRESENÇA DE SEQUESTRANTES DE RADICAIS EM DIFERENTES VALORES DE pH.

pH	k (s ⁻¹)		
	Sem sequestrante	TBA	EtOH
4,00	3,72 x 10 ⁻³	3,26 x 10 ⁻³	—
8,00	2,44 x 10 ⁻³	1,35 x 10 ⁻³	—

Um estudo de revisão publicado por Ike *et al.* sugere que, em soluções mais alcalinas o radical sulfato reage com o íon hidróxido formando outras espécies radicalares, como radical hidroxila ($E^\circ = +2,73$ V) e ânion radical superóxido ($E^\circ = +0,93$ V), enquanto que em soluções ácidas o radical sulfato é a espécie radicalar mais ativa [22]. Essa evidência corrobora a maior contribuição do radical sulfato na degradação e a maior constante de velocidade observada para o experimento na ausência de sequestrante em pH 4,00.

Liang e colaboradores (2007) estudaram a influência do pH (4, 7 e 9) na degradação de tricloroetileno e avaliaram a participação de espécies radicalares utilizando agentes sequestrantes. Neste estudo foi constatada maior eficiência de degradação em pH 4, condição que fez com que radical sulfato fosse a espécie mais ativa no processo de degradação [79].

Os resultados deste estudo e os antecedentes da literatura demonstram que os processos de degradação baseados em persulfato ativado apresentam mecanismos que dependem do pH, e essa dependência está intimamente relacionada com a presença de radical sulfato ou de radical hidroxila em maior quantidade.

Com os resultados expostos acima e o efeito negativo calculado para o pH e anteriormente discutido na seção 5.2.1., demonstra-se que, para a condição otimizada ($C_{PS} = 300$ mg L⁻¹, pH 4,00 e $T = 80$ °C), o radical sulfato é a espécie radicalar mais influente no processo de degradação.

5.2.3 Monitoramento da formação de radicais por EPR

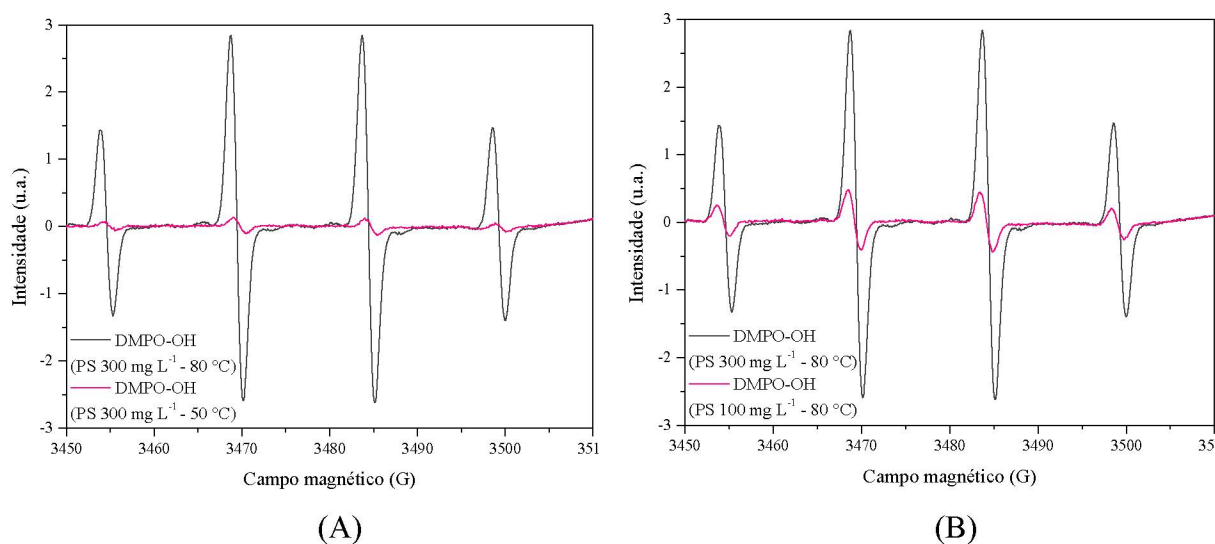
Uma vez que as reações de degradação estudadas envolvem a geração de formas radicalares, estudos de identificação de radicais foram realizados por espectroscopia de EPR. Todos os espectros apresentados nas discussões que se seguem foram normalizados em relação a uma referência (padrão de óxido de magnésio dopado com Cr³⁺), que serve como o equivalente a um padrão interno e permite a comparação direta da intensidade dos sinais espectrais, mesmo que os experimentos sejam conduzidos em diferentes condições.

Adicionalmente, é importante salientar que, conforme descrito na seção de materiais e métodos, os experimentos de EPR foram realizados adicionando no meio reacional apenas os reagentes necessários para a formação das espécies radicalares, ou seja, o substrato modelo não foi adicionado. Essas informações se estendem ao que será apresentado nas seções 5.3.1.2, 5.3.2.2, 5.4.1.2 e 5.4.2.2.

Na Figura 19-A são apresentados os espectros de EPR de soluções aquosas de persulfato na concentração de 300 mg L^{-1} , ativado a 50 e 80 °C, em pH 4,00. Em ambos os experimentos só foi observado o sinal característico do aduto associado ao radical hidroxila, porém com diferentes intensidades. Na ativação realizada a 80 °C o sinal é 22 vezes mais intenso do que aquele observado para a ativação conduzida a 50 °C, o que atesta a necessidade de elevada energia térmica para a ativação do persulfato e posterior formação de espécies radicalares.

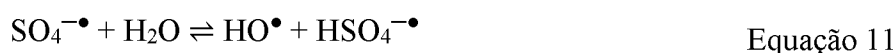
Os espectros apresentados na Figura 19-B também evidenciam que, para uma mesma temperatura ($T = 80 \text{ °C}$, pH 4,00), a formação de radicais é favorecida com o aumento da concentração do precursor. Neste caso, o aumento da concentração de persulfato de 100 para 300 mg L^{-1} fez com que o sinal do aduto aumentasse aproximadamente 6 vezes. Embora esses resultados confirmem um relevante efeito positivo de ambos os parâmetros, observa-se que o processo é mais dependente da temperatura, ou seja, da barreira energética de quebra da ligação peróxido do persulfato, do que da concentração do reagente. Essa é uma observação relevante, principalmente no que diz respeito a aplicações em larga escala.

Figura 19 – ESPECTROS DE EPR (NORMALIZADOS) DO ADUTO $\bullet\text{DMPO-OH}$ FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE COM DMPO EM DIFERENTES TEMPERATURAS ($C_{\text{PS}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4,00) (A) E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, A 80 °C, pH 4,00 (B) APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO.

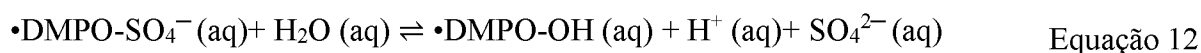


FONTE: A autora (2020)

Nos estudos de degradação realizados na presença de sequestrantes de radical foi confirmada a relevância do radical sulfato, espécie que, no entanto, não foi evidenciada nos espectros de EPR. Trata-se de um contrassenso, uma vez que a ativação de persulfato necessariamente implica na formação de radical sulfato. Entretanto, é bem documentado o fato de que o radical sulfato reage rapidamente com água (em meio aquoso) ou ânion hidróxido (em meio alcalino), o que leva à geração de radical hidroxila, de acordo com a Equação 11.

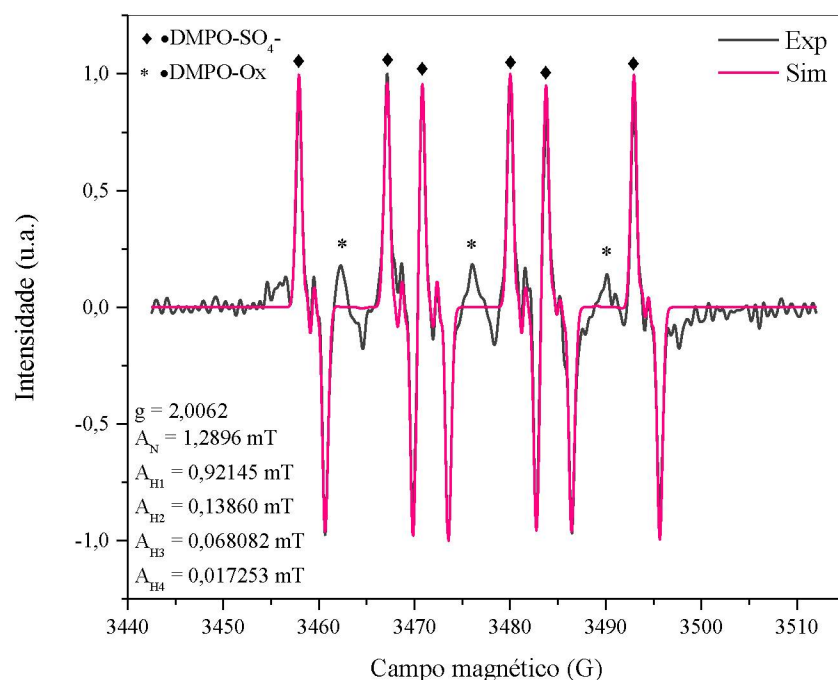


Adicionalmente, antecedentes da literatura relatam uma favorável substituição nucleofílica do aduto $\bullet\text{DMPO-SO}_4^-$ em meio aquoso, o que leva à geração do respectivo aduto com o radical hidroxila ($\bullet\text{DMPO-OH}$), conforme representado na Equação 12 [80].



Objetivando visualizar a formação de radical sulfato, estudos foram realizados nas condições experimentais de maior eficiência de degradação ($\text{CPS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{pH } 4,00$), porém na presença de um solvente aprótico (DMSO). Nestas condições foi possível observar o sinal de seis linhas de mesma intensidade, que corresponde ao aduto formado pela reação entre DMPO e radical sulfato (Figura 20), confirmando que o radical sulfato é formado pela quebra da ligação do persulfato, porém em meio aquoso reações com água ou ânion hidróxido promovem a conversão do aduto com sulfato ao aduto com hidroxila, permitindo a detecção, por EPR, apenas do radical hidroxila.

Figura 20 – ESPECTRO DE EPR DO ADUTO \bullet DMPO-SO₄⁻ (CINZA) E ESPECTRO SIMULADO (ROSA) FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE COM DMPO EM DMSO APÓS 15 MINUTOS DE REAÇÃO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: C_{PS} = 300 mg L⁻¹; T = 80 °C; pH 4,00, C_{DMPO} = 20,0 mmol L⁻¹.



FONTE: A autora (2020)

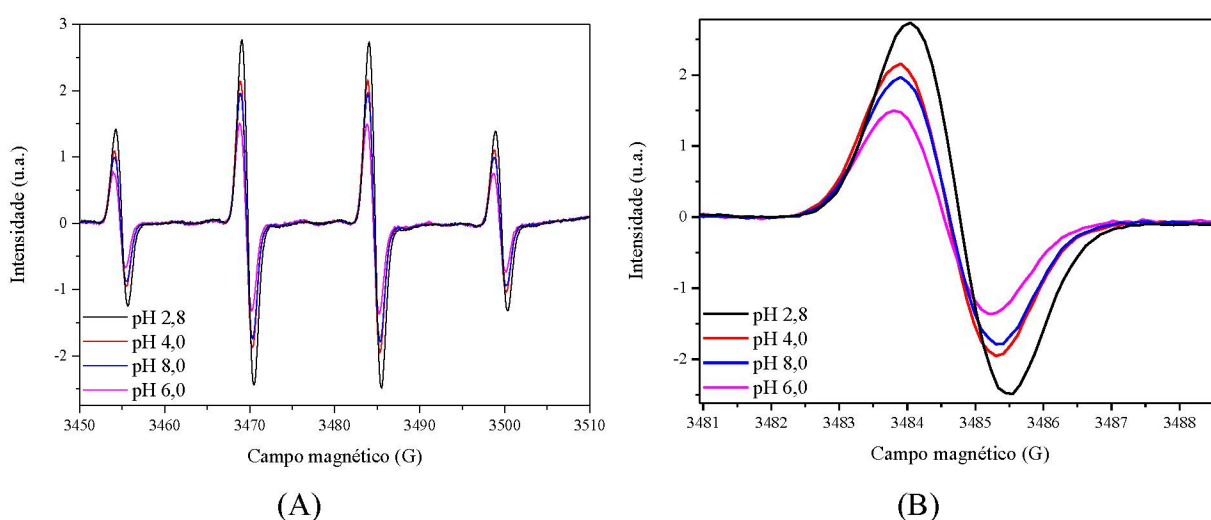
Além disso, observou-se no espectro um sinal com três linhas de mesma intensidade, característico da DMPO oxidada (\bullet DMPO-Ox). A DMPO é um reagente extremamente sensível à luz e à temperatura, por isso é armazenada congelada, na ausência de luz. Porém, cada vez que é manuseada, é necessário fazer o degelo, o que faz com que ela oxide parcialmente e o sinal característico apareça. É importante inibir esse processo na medida do possível para preservar o reagente, porém quando ocorre a oxidação, não é prejudicial para o experimento, uma vez que as linhas não sobrepõem os sinais de HO \bullet ou SO₄ \bullet^- .

O estudo em DMSO apresentou-se satisfatório para observar as linhas referentes ao radical sulfato nesse sistema, uma vez que na literatura há uma série de estudos que atribuem o sinal do radical sulfato em reações conduzidas em solução aquosa de forma equivocada.

Estudos por EPR também foram realizados para avaliar o efeito do pH na ativação térmica do persulfato. Em todos os experimentos só foi observado o sinal correspondente ao aduto com o radical hidroxila Figura 21-A, com diferenças de intensidade que podem ser observadas na ampliação apresentada na Figura 21-B. O sinal mais intenso, representado pela linha preta, refere-se à solução de persulfato sem ajuste de pH (pH 2,80), o que é coerente com a maior capacidade de degradação observada em meio ácido.

Menores intensidades de sinal foram observadas em pH 4,00, 6,00 e 8,00. Entretanto, as diferenças são pouco significativas, principalmente considerando-se um possível efeito sequestrante provocado pelos ânions sulfato e cloreto, oriundos dos ácidos utilizados no ajuste de pH, observação que é amplamente documentada na literatura [81].

Figura 21 – ESPECTROS DE EPR (NORMALIZADOS) DO ADUTO \bullet DMPO-OH FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO ATIVADO TERMICAMENTE COM DMPO EM DIFERENTES VALORES DE pH ($C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 80^\circ \text{C}$) (A) E A AMPLIAÇÃO DE UMA DAS LINHAS MAIS INTENSAS (DO CENTRO) (B) APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO



FONTE: A autora (2020)

5.3 ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO

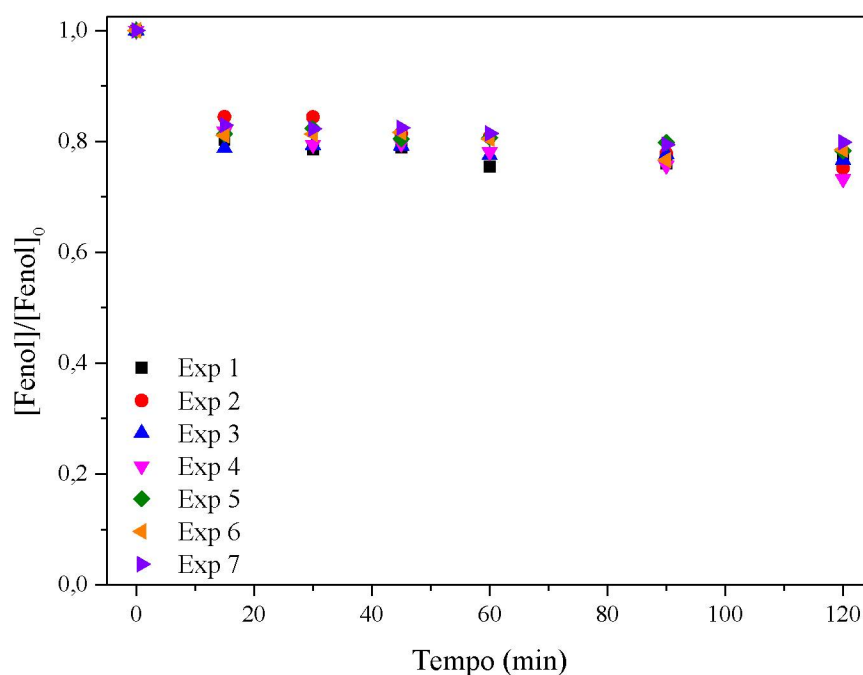
5.3.1 Emprego de lâmpada halógena

5.3.1.1 Degradação de fenol

Inicialmente, a avaliação da ativação de persulfato por radiação foi realizada utilizando uma lâmpada halógena, que emite na região do visível (máximo de emissão: $\lambda = 800 \text{ nm}$). Esse estudo foi realizado a partir de um planejamento fatorial 2^2 , com triplicata do ponto central, para avaliar os efeitos das variáveis: concentração de persulfato e pH. Como resposta, foi utilizada a taxa de degradação de fenol, avaliada por cromatografia a líquido por tempos de até 120 min de reação.

Os resultados apresentados na Figura 22 mostram baixas taxas de degradação em todas as condições ensaiadas, o que impediu o cálculo das constantes de velocidade da reação.

Figura 22 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA HALÓGENA.



FONTE: A autora (2020)

Tomando como base a taxa de degradação observada em 120 minutos de reação (Tabela 8), foram calculados os efeitos de primeira e segunda ordem, os quais, entretanto, foram muito próximos ao valor da estimativa do desvio padrão calculada por meio da análise em triplicata do ponto central (2,45).

Tabela 8 – MATRIZ UTILIZADA PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DE LÂMPADA HALÓGENA E A DEGRADAÇÃO DO FENOL.

Experimento	C _{PS} (1)	pH (2)	1x2	% degradação
1	-	-	+	23,3
2	+	-	-	24,8
3	-	+	-	23,4
4	+	+	+	26,8
5	0	0	0	21,7
6	0	0	0	21,5
7	0	0	0	20,2
$t(95\%, v=2) \times s^2_{ef}$				2,45

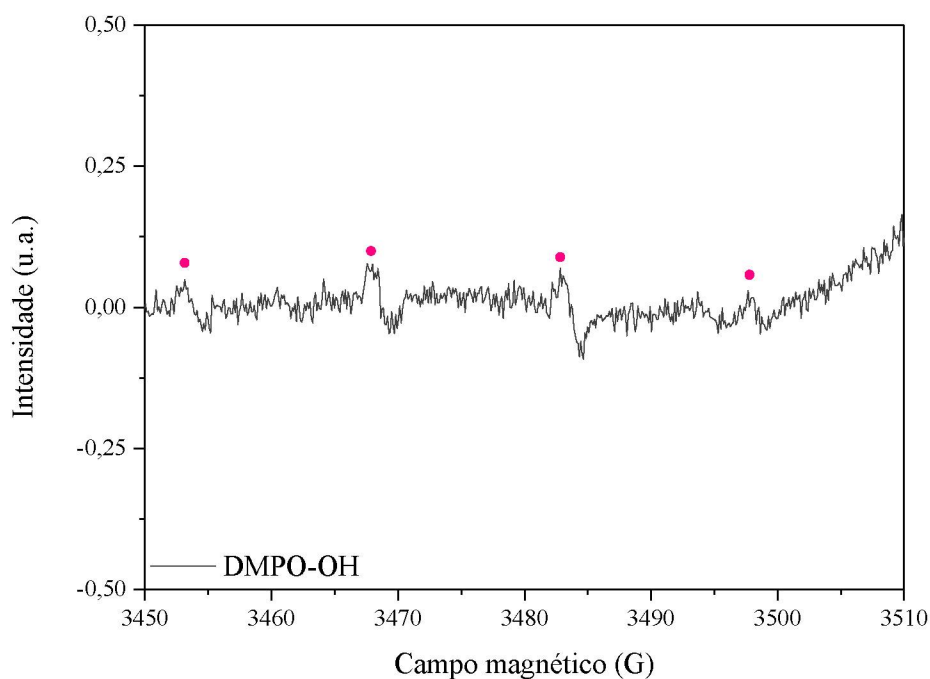
Embora a energia da ligação O–O seja da ordem de 140 kJ mol^{-1} , o que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 850 nm, o processo não se mostrou eficiente na ativação do persulfato. Recorrendo-se à literatura, estudos demonstram que processos de ativação mediados por radiação visível e infravermelha se mostram pouco satisfatórios, a menos que catalisadores auxiliares sejam utilizados [82,83].

5.3.1.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR

Apesar da degradação de fenol ter sido pouco eficiente, em razão da baixa intensidade da radiação ultravioleta fornecida pela lâmpada halógena, a presença de formas radicalares foi investigada por EPR. Dessa forma, os experimentos foram conduzidos utilizando-se as condições experimentais do experimento 4 ($C_{PS}(+)$, $pH(-)$), que resultou na maior degradação.

O espectro de EPR apresentado na Figura 23 mostra o sinal registrado após 45 minutos de reação entre persulfato e DMPO, sob incidência da radiação fornecida pela lâmpada halógena. Observa-se o sinal que corresponde aduto $\bullet\text{DMPO-OH}$.

Figura 23 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DO ADUTO $\bullet\text{DMPO-OH}$ FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO, NA CONCENTRAÇÃO DE 300 mg L^{-1} , $pH 4,00$ COM DMPO. ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO UV ADVINDA DE LÂMPADA HALÓGENA APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO.



FONTE: A autora (2020)

Como mencionado anteriormente, todos os espectros de EPR estão normalizados, o que permite a comparação direta das intensidades registradas. Assim, observa-se que o processo mediado por radiação (Figura 23) produz uma pequena concentração de formas

radicais (intensidade relativa de 0,2) quando comparado com o processo mediado por ativação térmica (Figura 19), cuja intensidade relativa é de 3,0.

Em razão da baixa formação de radicais e da consequente baixa eficiência de degradação, uma nova fonte de radiação, que apresenta uma ampla faixa de emissão, incluindo emissões na região UV, foi selecionada para um novo estudo.

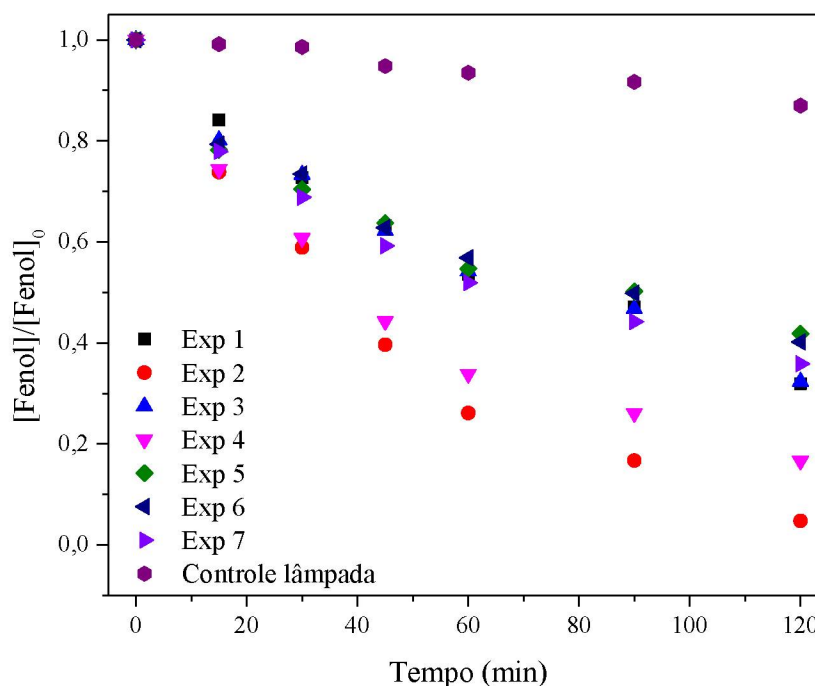
5.3.2 Emprego da lâmpada vapor de mercúrio de alta pressão

5.3.2.1 Degradação de fenol

O estudo empregando uma radiação de maior energia foi realizado utilizando uma lâmpada vapor de mercúrio de alta pressão (máximos de emissão: $\lambda = 254$ nm; 297-302 nm; 312-313 nm; 365 nm; 405 nm; 436 nm; 546 nm; 579nm), imersa na solução protegida por um bulbo de vidro Pyrex, como fonte de radiação. De acordo com antecedentes da literatura, a radiação UV com emissão em 254 nm proporciona eficiente ativação do persulfato, com rendimento quântico de 0,7 [84].

O estudo foi realizado a partir de um planejamento 2^2 com triplicata do ponto central, que permitiu avaliar o efeito das variáveis concentração de persulfato e pH. Nestas condições foram observadas elevadas taxas de degradação do fenol (Figura 24).

Figura 24 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA VAPOR DE Hg.



FONTE: A autora (2020)

Nesse caso foi possível observar um decaimento em função da concentração de fenol, porém o decaimento não foi suficiente para realizar o ajuste cinético nos dados apresentados dessa maneira, apenas para o experimento com melhor taxa de degradação (experimento 2). Dessa forma, optou-se por apresentar o gráfico linearizado (Figura 25) para todos os experimentos do planejamento fatorial. A equação linearizada que descreve uma cinética de primeira-ordem é descrita a seguir:

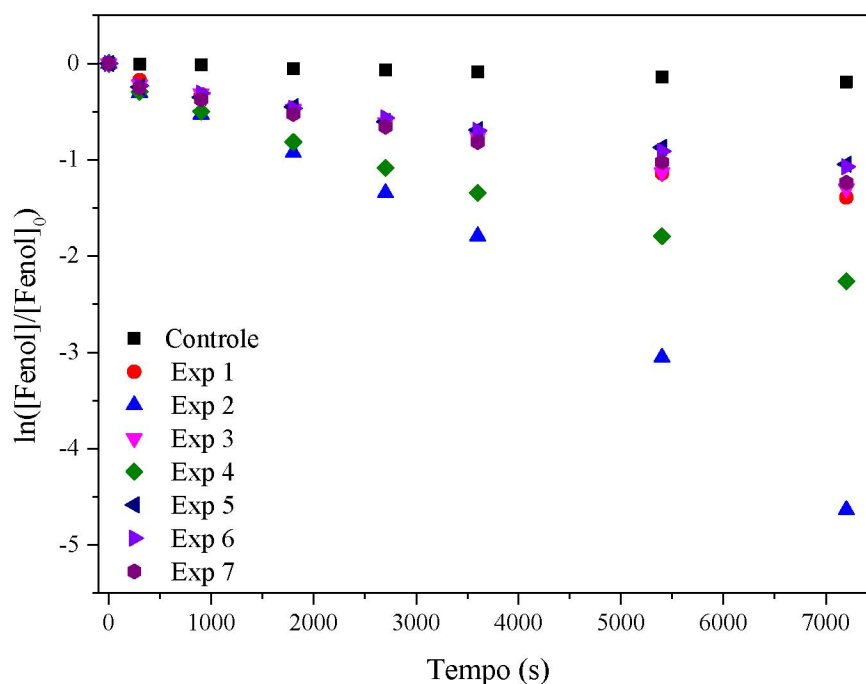
$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad \text{Equação 13}$$

Na qual:

- $\ln[A]_t$ = ln da concentração do reagente A no tempo t;
- k = constante de velocidade;
- t = tempo de reação;
- $\ln[A]_0$ = ln da concentração inicial do reagente A.

A partir da Equação 13 é possível observar que, caso um conjunto de dados de degradação possa ser linearizado por essa equação, o coeficiente angular da reta é a constante de velocidade, sendo esse o método adotado para calcular as constantes.

Figura 25 – GRÁFICO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL REALIZADA POR MEIO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM TRIPPLICATA DO PONTO CENTRAL E EXPERIMENTO CONTROLE AJUSTADOS A PARTIR DA LINEARIZAÇÃO DE CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA VAPOR DE Hg.



FONTE: A autora (2020)

Pelas retas obtidas pela linearização, todos os experimentos puderam ser ajustados e as constantes de velocidade calculadas, cujos valores estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – MATRIZ UTILIZADA PARA AVALIAR A ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR RADIAÇÃO UV FONTE DE LÂMPADA VAPOR DE Hg 125 W E A DEGRADAÇÃO DO FENOL.

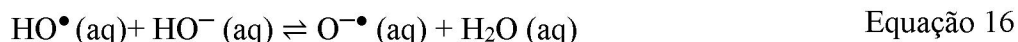
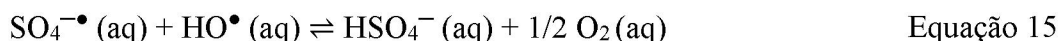
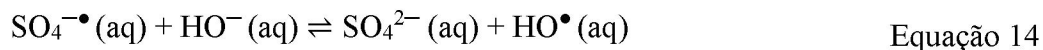
Exp	C _{PS} (1)	pH (2)	1x2	k (s ⁻¹)	R ²	%degradação
1	-	-	+	1,86x10 ⁻⁴	0,989	75,1
2	+	-	-	6,10x10 ⁻⁴	0,980	99,0
3	-	+	-	1,74x10 ⁻⁴	0,978	72,8
4	+	+	+	2,99x10 ⁻⁴	0,984	89,6
5	0	0	0	1,30x10 ⁻⁴	0,940	64,9
6	0	0	0	1,37x10 ⁻⁴	0,956	65,8
7	0	0	0	1,57x10 ⁻⁴	0,955	71,0
			Média	1,41x10 ⁻⁴	-	67,2
			D. padrão	1,40x10 ⁻⁵	-	3,27

Com base nestas constantes foram calculados os valores dos efeitos das variáveis, que estão apresentados na Tabela 10, e indicam um efeito positivo da concentração de persulfato, um efeito negativo do pH e um efeito de segunda ordem negativo.

Tabela 10 – VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² ESTUDADO NA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DA LÂMPADA VAPOR DE Hg.

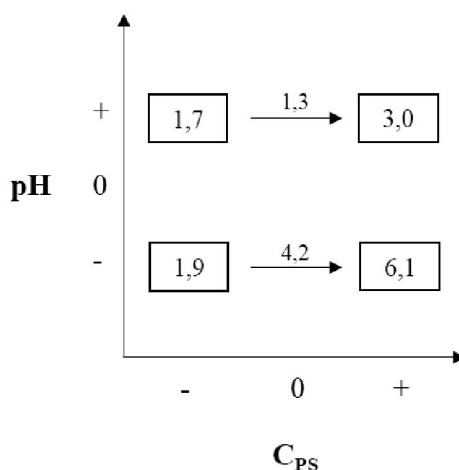
Variável	Valor do efeito	Significativo
C _{PS} (1)	2,75x10 ⁻⁴	Sim
pH (2)	-1,62x10 ⁻⁴	Sim
1x2	-1,50x10 ⁻⁴	Sim
t(95%, v=2) x s		1,40x10⁻⁵

De acordo com estes dados, a melhor condição de degradação é representada pelo experimento 2 (C_{PS}(+) e pH(-)), que permitiu a remoção de aproximadamente 99% do fenol em 120 minutos de reação. O efeito positivo da concentração de persulfato é bastante óbvio, em razão desse agente ser o precursor da formação de radicais. Por outro lado, o efeito negativo do pH implica maior eficiência de degradação em meio ácido, o que contraria antecedentes que mostram uma rápida conversão de radical sulfato em radical hidroxila (mais reativo) em meio alcalino (Equação 14) [22]. Entretanto, a produção excessiva de radical hidroxila pode ser indesejável, em função da sua reação com radical sulfato (Equação 15) ou íon hidróxido (Equação 16) levar à geração de espécies inócuas ou de menor potencial oxidativo.



O efeito de segunda ordem resultante dessa ativação pode ser melhor observado por meio da representação bidimensional apresentada na Figura 26. Nesta representação, observa-se um efeito positivo da concentração de persulfato em ambos os valores de pH; porém a diferença mais significativa na constante de velocidade se dá em solução ácida, promovendo um aumento de 4,2 pontos percentuais. Novamente, este é um indício da maior contribuição do radical sulfato nos processos de ativação do persulfato.

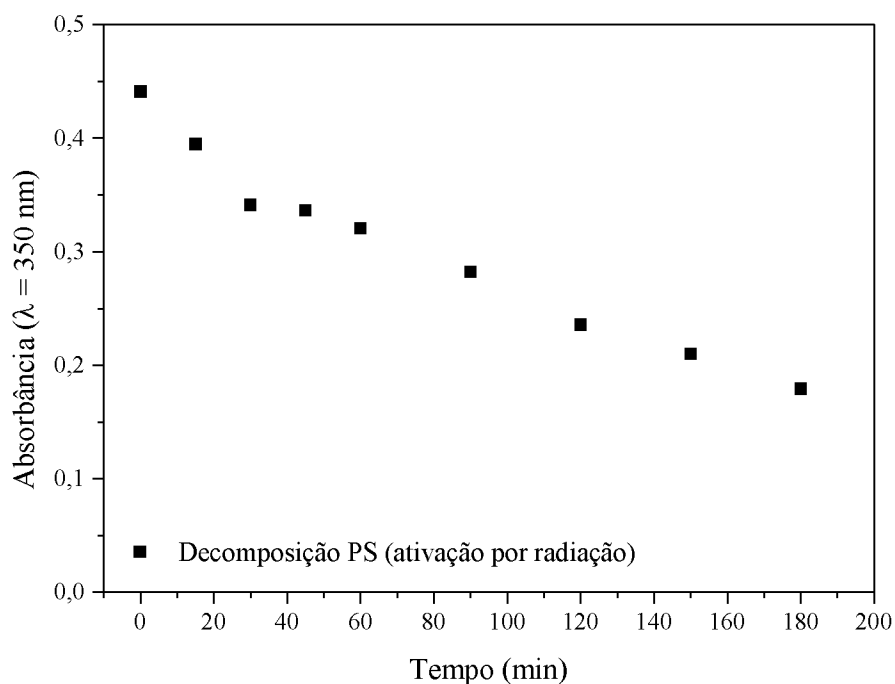
Figura 26 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE C_{PS} E pH (OS VALORES DEVEM SER MULTIPLICADOS POR 10^{-4}).



FONTE: A autora (2020)

Similarmente ao estudo de decomposição do persulfato realizado na ativação térmica, nesse caso também foi avaliada a degradação do reagente. Nas condições em que a reação foi avaliada, o persulfato foi consumido lentamente (Figura 27), o que implica a manutenção de elevadas concentrações por tempos de reação superiores a 180 min. Trata-se de uma significativa diferença em relação aos processos Fenton tradicionais, que se caracterizam pelo rápido consumo de H_2O_2 .

Figura 27 – GRÁFICO DA AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO POR MEIO DA ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO PROVENIENTE DE LÂMPADA VAPOR DE Hg. CONDIÇÃO EXPERIMENTAL: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$, pH 4,00.

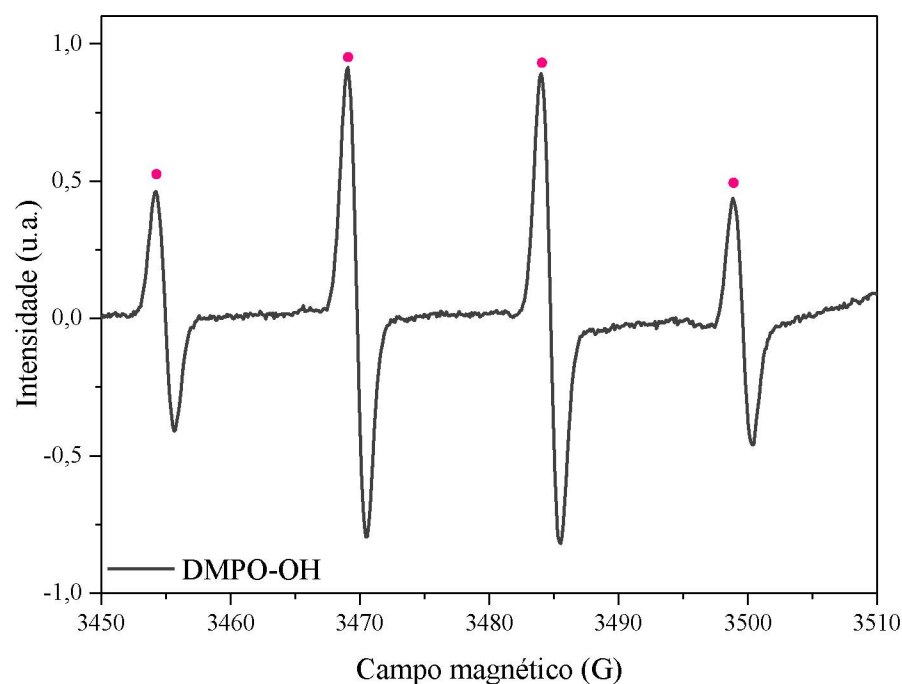


FONTE: A autora (2020)

5.3.2.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR

A formação de radicais no sistema de ativação por radiação proveniente da lâmpada vapor de Hg foi avaliada por EPR. Os resultados obtidos evidenciaram um intenso sinal atribuído ao aduto $\bullet\text{DMPO-OH}$ (Figura 28). Essa observação confirma a necessidade de radiação mais energética para a decomposição do persulfato e a consequente formação de espécies radicalares.

Figura 28 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DO ADUTO \bullet DMPO-OH FORMADO A PARTIR DA REAÇÃO DE PERSULFATO, NA CONCENTRAÇÃO DE 300 mg L^{-1} , pH 4,00 COM DMPO. ATIVAÇÃO POR RADIAÇÃO UV ADVINDA DE LÂMPADA VAPOR DE Hg DE ALTA PRESSÃO 125 W APÓS 45 MINUTOS DE REAÇÃO.



FONTE: A autora (2020)

Tanto na ativação térmica, como na ativação por radiação UV, as condições que proporcionaram maior degradação do substrato modelo corresponderam à maior concentração de persulfato e ao menor valor de pH (4,00). Dessa forma, os experimentos de EPR para ambas as ativações foram conduzidos nessas condições, o que possibilita uma apropriada comparação entre elas. Em ambos os casos, foi possível alcançar elevadas taxas de degradação dos substratos modelo. Entretanto, comparando-se os espectros de EPR, após 45 minutos de reação, nota-se que, para a ativação térmica (Figura 19) a intensidade do sinal é de 3,0 u.a., enquanto que para a ativação por radiação (Figura 28), a intensidade é três vezes menor, 1,0 u.a.. Isso, atrelado ao estudo de decomposição do PS, mostra que na ativação térmica a formação de radicais ocorre de forma mais gradual, enquanto que na ativação por radiação, a decomposição de persulfato é mais rápida, fazendo com que a formação de espécies radicalares seja limitada após um tempo de reação.

Novamente, o estudo evidenciou apenas um sinal de proporções 1:2:2:1, que é característico do aduto \bullet DMPO-OH, resultado da hidrólise tanto do radical sulfato como do aduto \bullet DMPO-SO₄⁻.

5.4 ATIVAÇÃO DO PERSULFATO POR FORMAS DE FERRO

5.4.1 Ferro livre

5.4.1.1 Degradação de fenol

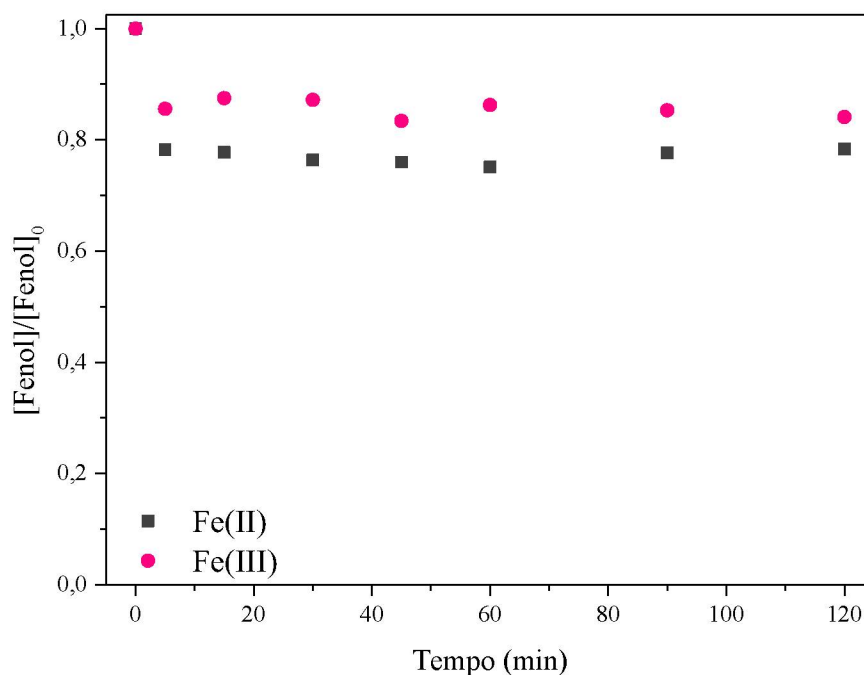
De acordo com antecedentes compilados por Xiao *et al.*, 2020, diversas classes de poluentes emergentes podem ser eficientemente degradados por persulfato ativado por formas iônicas de ferro, particularmente formas ferrosas, complexadas ou não [85].

Em função destes antecedentes, estudos de degradação de fenol foram realizados com ambas as formas de ferro, valências 2 e 3, em pH 3,00, para evitar a precipitação de ferro. A degradação do substrato foi monitorada por cromatografia a líquido. Todos os estudos foram realizados mantendo-se a proporção molar PS:Fe em 1:1, a fim de evitar o efeito sequestrante provocado pelo excesso de reagentes ou de produtos de degradação, comum em reações envolvendo espécies radicalares [46].

A Figura 29 apresenta os resultados de degradação obtidos para as ativações por ambas as valências de ferro livre. Nas reações mediadas por Fe(II), a degradação de fenol se processou rapidamente nos primeiros 10 minutos, alcançando remoções da ordem de 25%. A seguir, a reação cessa, mantendo a concentração de fenol inalterada, provavelmente em decorrência do rápido consumo de Fe^{2+} e da geração de Fe^{3+} , menos ativo. Embora se admita que o Fe^{2+} possa ser regenerado no sistema, essa transformação ocorre lentamente, o que inviabiliza o processo. Para contornar esse inconveniente são recomendadas duas alternativas: i) adições sucessivas de Fe^{2+} [85] e ii) emprego de agentes redutores auxiliares, como hidroxilamina [86].

Nas reações mediadas por Fe(III) foi observado um perfil de degradação similar, o que parece um contrassenso em relação ao exposto anterior, que trata da maior capacidade de ativação por íons Fe^{2+} .

Figura 29 – DEGRADAÇÃO DE FENOL NOS SISTEMAS PERSULFATO/Fe(II) (CINZA ESCURO) E PERSULFATO/Fe(III) (ROSA). CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{\text{FENOL}} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{PS}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,00$.

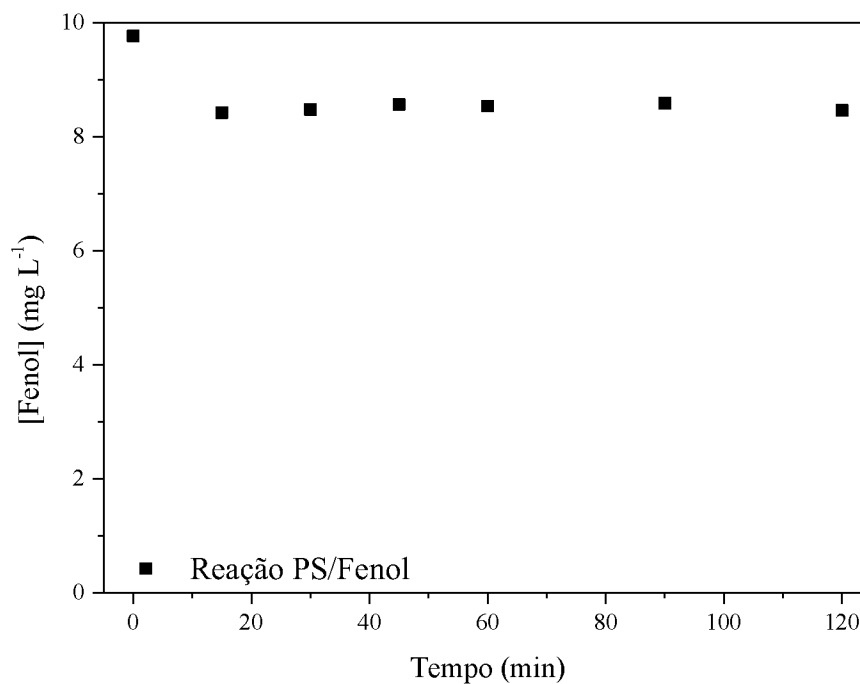


FONTE: A autora (2020)

Ao observar o perfil de degradação em ambos os casos, empregando Fe(II) e Fe(III) como reagentes de ativação do persulfato, nota-se uma diferença praticamente inexistente entre as duas reações, o que levanta a possibilidade de que, na forma livre, nenhuma fonte de ferro tenha sido eficiente na ativação do persulfato, ou seja, não houve formação de espécies radicalares, o que sugere que a degradação observada possa ter sido viabilizada pela ação isolada de persulfato.

A fim de comprovar essa hipótese a solução de fenol foi submetida a tratamento com persulfato por tempos de até 120 min, observando-se o perfil de degradação apresentado na Figura 30. Apesar das condições experimentais da reação com ativação por ferro (Figura 29) e a reação controle (Figura 30) não serem exatamente as mesmas, o perfil de degradação observado é idêntico, o que corrobora a hipótese de que o responsável pela degradação nos experimentos com ferro livre não foi o persulfato ativado, ou seja, não houve formação de espécies radicalares, e sim o próprio ânion persulfato atuou como oxidante.

Figura 30 – REAÇÃO CONTROLE ENTRE PERSULFATO E FENOL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{FENOL} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 4,00.

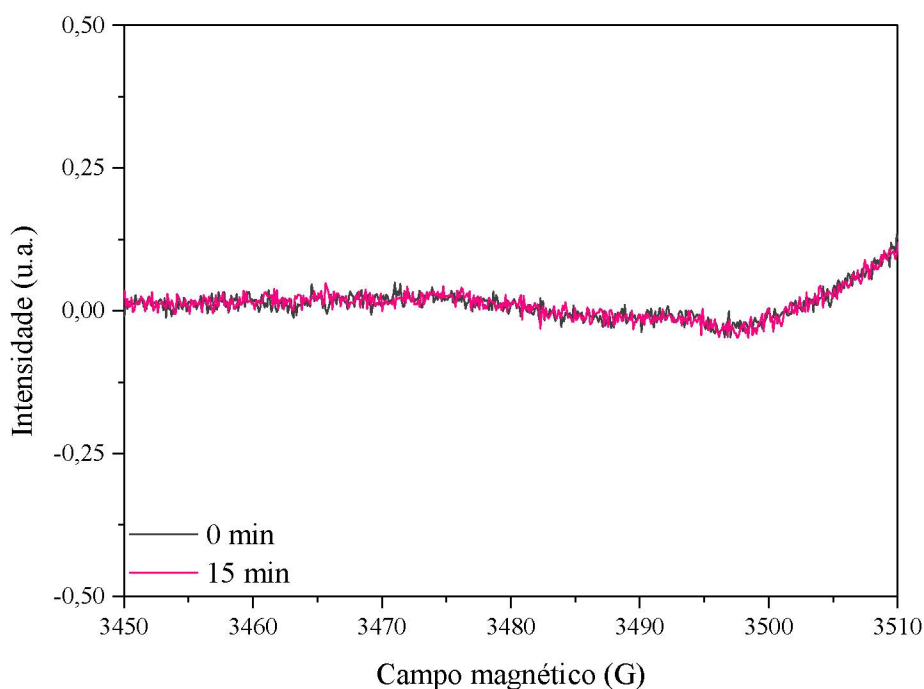


FONTE: A autora (2020)

5.4.1.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR

Em função da hipótese de que o ferro livre não foi capaz de ativar o persulfato, gerando radicais, as reações por formas de ferro livre foram reproduzidas e avaliadas por EPR. Nos ensaios realizados na presença de Fe(II), os espectros de EPR não evidenciaram nenhuma forma radicalar (Figura 31), o que justifica as baixas taxas de degradação observadas e comprovam que não houve ativação do persulfato nas condições estudadas.

Figura 31 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DA REAÇÃO DE PERSULFATO COM DMPO NA ATIVAÇÃO POR FERRO LIVRE APÓS 15 MINUTOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{PS} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{Fe(II)} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 3,00.



FONTE: A autora (2020)

Essas condições experimentais foram testadas com base em dados da literatura, porém fica clara a necessidade de otimizar as variáveis experimentais. Nesse sistema, o ideal seria conduzir um planejamento fatorial estudando-se as variáveis concentração de persulfato e concentração de ferro. O estudo de diferentes valores de pH, em reações com ferro livre, não se justifica, uma vez que em soluções com pH acima de 5, observa-se formação de óxidos de ferro. Dessa maneira, nesse valor de pH, uma otimização da proporção dos reagentes bem como adições sucessivas de ferro pode promover melhoria na eficiência de degradação.

5.4.2 Ferro complexado

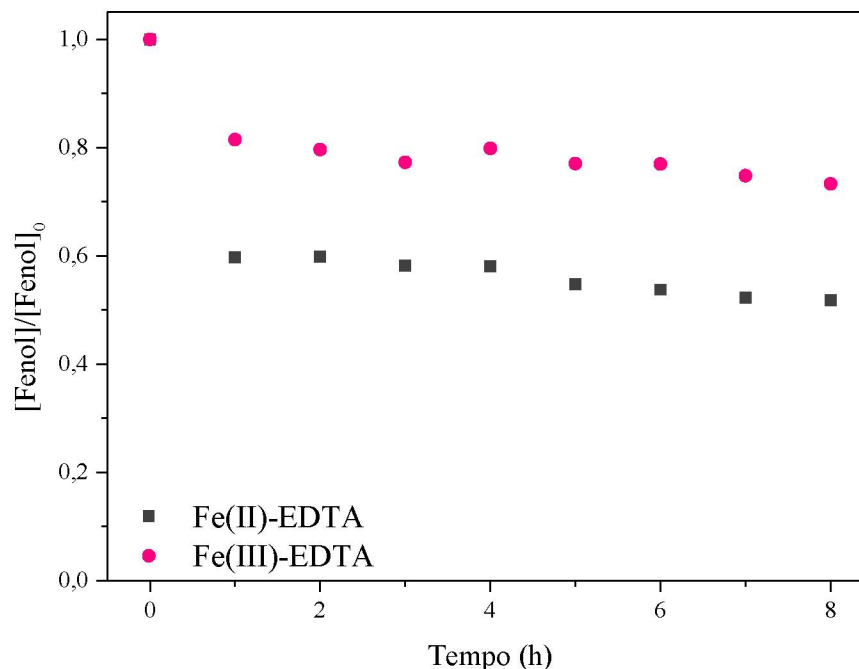
5.4.2.1 Degradação de fenol

Com o intuito de aumentar a quantidade de ferro disponível para participar da reação de ativação do persulfato, bem como aumentar a faixa de pH na qual as reações podem ser conduzidas, foram estudadas as reações com ferro complexado com EDTA em pH 7,00, também avaliando a degradação de fenol por cromatografia a líquido.

Na Figura 32 são apresentados os resultados de degradação de fenol mediada por formas complexadas de Fe(II) e Fe(III), em reações que foram estendidas até oito horas. Esse

tempo de reação foi selecionado pois reações mediadas por metais complexados ocorrem de forma mais branda.

Figura 32 – DEGRADAÇÃO DE FENOL NOS SISTEMAS PERSULFATO/Fe(II)-EDTA (CINZA ESCURO) E PERSULFATO/Fe(III)-EDTA (ROSA). CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{\text{FENOL}} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{PS}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{EDTA}} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,00$.



FONTE: A autora (2020)

O perfil de degradação é similar ao observado anteriormente, para ferro livre, havendo uma estabilização da reação a partir de tempos de reação de 1 hora. Este comportamento sugere o rápido consumo das espécies que participam da reação, particularmente de ferro (II), que apresenta uma cinética de ativação mais favorável, além de uma constante de formação do complexo com EDTA menor que a do complexo com ferro (III), fato este que tem apresentado significativas melhoras na eficiência do processo, quando utiliza-se um sistema com múltiplas adições de ferro (II) [39].

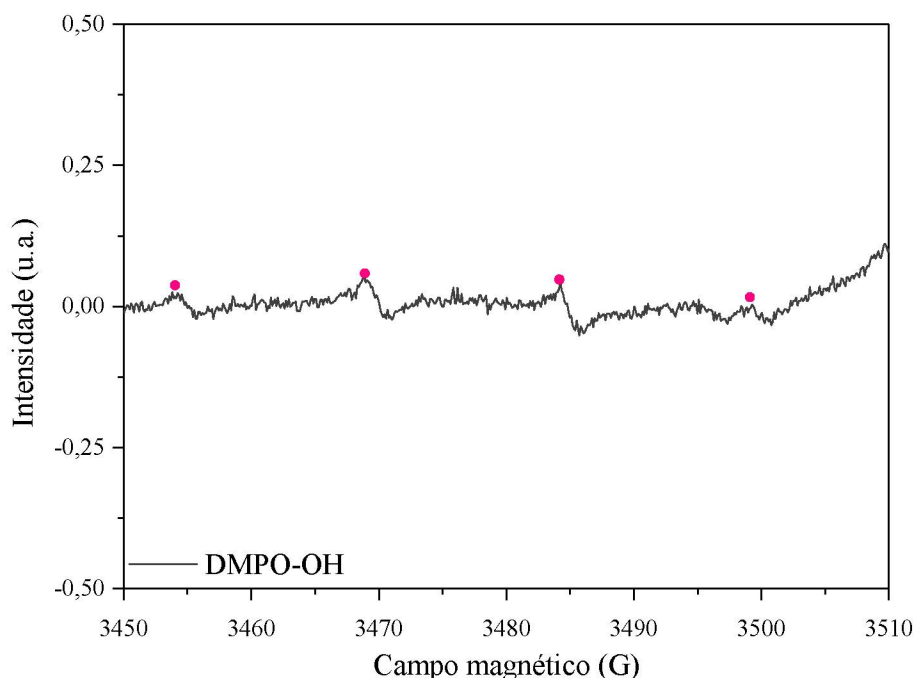
Por outro lado, observa-se que não existe um consenso sobre as condições ideais de degradação empregando ativação de persulfato por formas solúveis de ferro, seja livre ou complexado, principalmente no que diz respeito à proporção Fe:PS. Assim, embora as condições em que este estudo foi realizado tenham se fundamentado em relatos da literatura, constata-se a clara necessidade de otimização caso a caso. Isso fica evidente quando se compara as ativações com ferro livre e complexado. Esperava-se que ferro livre mostrasse uma eficiência de degradação superior ao sistema de ferro complexado, porém nas condições

experimentadas esse resultado não foi observado, sendo que no sistema de ferro livre não houve sequer ativação do persulfato.

5.4.2.2 Monitoramento da formação de radicais por EPR

Os estudos de formação de radicais foram conduzidos na presença de EDTA, somente para ferro (II), que apresentou melhor eficiência na degradação do fenol. Nesse caso, observou-se o sinal característico do aduto $\bullet\text{DMPO-OH}$ (Figura 33), o que comprova a formação de radical hidroxila no sistema e atesta a ativação de persulfato por formas complexadas de ferro. A baixa intensidade do sinal indica a geração de baixas concentrações de radical, o que também justifica a baixa taxa de degradação observada (Figura 32).

Figura 33 – ESPECTRO DE EPR (NORMALIZADO) DA REAÇÃO DE PERSULFATO COM DMPO NA ATIVAÇÃO POR FERRO COMPLEXADO APÓS 30 MINUTOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{\text{PS}} = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{EDTA}} = 1,11 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 7,00.



FONTE: A autora (2020)

É relevante relembrar, também, que as reações de ativação do persulfato por íons metálicos, livres ou complexados, são reações redox, que envolvem a transferência eletrônica e formação de um equivalente de radical (Equação 3 e Equação 6) enquanto que as reações de

ativação térmica ou por radiação envolvem a quebra homolítica da ligação peróxido do persulfato, gerando dois equivalentes de radicais (Equação 1 e Equação 2).

Entre os anos 1990 e 2020 aproximadamente 5000 trabalhos foram publicados em relação ao uso de processos de degradação fundamentados em persulfato ativado por ferro (Fonte ScienceDirect, palavras chave: *Fe-activated persulfate*). Destes, aproximadamente 130 mencionam a degradação de fenol ou de outros poluentes de caráter fenólico, recorrendo, principalmente, a processos de catálise heterogênea envolvendo o uso de óxidos de ferro [87] e de formas imobilizadas de Fe(III) em materiais como grafeno [88].

Trabalhos que envolvem o uso de persulfato ativado por formas solúveis de ferro, principalmente Fe^{2+} , mostram que elevadas taxas de degradação somente podem ser alcançadas com o uso de elevadas concentrações de persulfato. Em estudos de degradação de diatrizoato (3,5-bis(acetylaminio)-2,4,6-triodobenzoic acid), por exemplo, significativas taxas de degradação somente foram observadas na presença de persulfato em concentração entre 10,0 e 20,0 mmol L⁻¹ [53], o que corresponde a 10 e 20 vezes a concentração utilizada neste estudo.

É importante mencionar, adicionalmente, que a eficiência do processo também depende da concentração relativa dos reagentes, em razão de espécies químicas em excesso agirem como sequestrantes de radicais. Assim, estima-se que proporções molares persulfato/ Fe^{2+} próximas a 1:1 devam ser utilizadas. Nestas condições, é usual se observar um processo de degradação em dois estágios. No primeiro, a degradação ocorre rapidamente, em razão da elevada concentração inicial de Fe^{2+} , enquanto que a partir deste momento a reação se torna lenta, em razão da lenta regeneração de Fe^{2+} [89]. Adições sucessivas de ferro durante o curso de reação podem promover uma degradação mais eficiente do contaminante, uma vez que promoverá a ativação de persulfato durante toda a reação.

Por estes motivos, é indicativo que a ativação de persulfato por formas de ferro possa representar uma boa alternativa para a implementação de tecnologias de remediação *in situ*, nas quais formas minerais de ferro podem ser utilizadas para catalisar a decomposição do persulfato, viabilizando a remediação de solos e águas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Inicialmente, é relevante salientar que o trabalho aqui apresentado marcou o início dos estudos envolvendo a degradação de poluentes ambientais por processos mediados por persulfato ativado no grupo em que a pesquisa foi desenvolvida. Assim, além de proporcionar o entendimento das peculiaridades de cada forma de ativação estudada, o trabalho gerou resultados que poderão servir de referência para futuros trabalhos na área.

De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que:

Todos os sistemas de ativação de persulfato se mostraram dependentes das variáveis experimentais consideradas relevantes, provando a necessidade de processos de otimização que permitam definir condições de elevado desempenho e menor custo;

Sistemas de ativação térmica aplicados em elevadas temperaturas (80 °C) permitiram eficiente degradação do substrato modelo (corante preto reativo 5). Em etapas intermediárias, foi detectada a presença de um subproduto também colorido, o qual, entretanto, degradou em maiores tempos de reação;

A ativação de persulfato por radiação requereu fontes de elevada energia (radiação ultravioleta), o que também permitiu eficiente degradação do composto modelo (fenol);

A espectroscopia de EPR foi uma técnica extremamente útil e relevante no desenvolvimento do trabalho, trazendo argumentos mais ricos para a comparação dos sistemas avaliados. Como ambas as ativações (térmica e por radiação) proporcionaram completa degradação do substrato modelo e, ainda, as moléculas alvo em cada ativação eram diferentes, não seria possível indicar a melhor ativação com base nos argumentos de degradação. Dessa forma, em função da maneira com que os experimentos de EPR são conduzidos (na ausência do substrato modelo) e pela normalização dos espectros em função do sinal referência, as intensidades dos sinais obtidos possibilitaram a comparação direta dos espectros para as diferentes ativações, viabilizando a conclusão de que a ativação térmica é mais eficiente na formação de radicais;

Em função de todas as reações terem sido conduzidas em meio aquoso, a técnica de EPR evidenciou apenas o aduto referente ao radical hidroxila (mais favorecido nesse meio). Entretanto, reações conduzidas na ausência de água e na presença de sequestrantes de radicais evidenciaram a formação e a relevante contribuição do radical sulfato;

Outro ponto de extrema relevância para os sistemas estudados foi a íntima relação existente entre o pH e as espécies radicalares formadas. Os resultados observados mostraram que processos mediados por persulfato ativado envolvem a formação majoritária de duas espécies radicalares: sulfato e hidroxila, e que o pH do meio reacional favorece uma espécie frente à outra. Trata-se de uma informação relevante, uma vez que cada espécie radicalar reage com compostos orgânicos por diferentes rotas, o que pode ser utilizado também na otimização dos sistemas em larga escala;

As ativações por ferro, apesar de reportadas com elevada eficiência de degradação na literatura, não resultaram em altas taxas de degradação nas condições estudadas, em razão da baixa formação de espécies radicalares. Esta menor eficiência demonstrou a necessidade de estudos que permitam a otimização das variáveis relevantes, particularmente a relação molar entre persulfato e a forma solúvel de ferro. Apesar do Fe^{3+} ser reportado na literatura como potencial ativador do persulfato, os melhores resultados de degradação foram observados na presença de íon ferroso, livre ou complexado;

De maneira geral, o estudo traz resultados bastante relevantes no que diz respeito à ativação do persulfato e demonstra a elevada eficiência desses sistemas na oxidação de compostos orgânicos, alcançando seu principal objetivo. Em função da particularidade de cada contaminante, bem como da complexidade de matrizes ambientais, fica clara a necessidade de otimizar as condições experimentais. Estudos de base como esse, porém, são de extrema relevância para nortear futuros trabalhos e possíveis aplicações para remediação ambiental.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora possa parecer um clichê, é evidente que a pesquisa científica sempre é um ponto de partida e nunca um trabalho concluído. Assim, sempre existem detalhes que merecem aprofundamento, representando desafios que poderão ser enfrentados no futuro.

No caso da ativação térmica, é relevante avaliar a energia de ativação do persulfato, uma vez que os valores reportados na literatura dizem respeito à degradação de substratos modelo e não à decomposição do persulfato;

Com relação ao processo de ativação por formas de ferro, os experimentos conduzidos no presente trabalho evidenciam a necessidade de um estudo mais detalhado, principalmente

orientado à otimização das principais variáveis experimentais envolvidas. Trata-se de um sistema de grande potencial de aplicação em sistemas de remediação ambiental, em função da disponibilidade natural deste ativador em matrizes ambientais;

Finalmente, levando em consideração que os processos de degradação envolvendo persulfato ativado se mostram mais brandos do que outros processos de oxidação avançada, estima-se conveniente a realização de estudos que permitam a identificação de subprodutos, assim como a investigação da evolução da toxicidade durante os processos.

REFERÊNCIAS

- [1] USEPA (2018). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products.
- [2] Montes-Grajales, D.; Fennix-Agudelo, M.; et al. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 601–614, 2017.
- [3] Wilkinson, J.; Hooda, P.S.; et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954–970, 2017.
- [4] Gavrilescu, M.; Demnerová, K.; et al. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.
- [5] Ternes, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245–3260, 1998.
- [6] Weigel, S.; Berger, U.; et al. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, v. 56, n. 6, p. 583–592, 2004.
- [7] Nikolaou, A.; Meric, S.; et al. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1225–1234, 2007.
- [8] Mahmoud, M.A.M.; Kärrman, A.; et al. Polyfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan. **Chemosphere**, v. 74, n. 3, p. 467–472, 2009.
- [9] Machado, K.C.; Grassi, M.T.; et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.
- [10] Suárez, S.; Carballa, M.; et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, n. 2, p. 125–138, 2008.
- [11] Taheran, M.; Naghdi, M.; et al. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, n. February, p. 122–126, 2018.
- [12] Rodriguez-Narvaez, O.M.; Peralta-Hernandez, J.M.; et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.
- [13] Sui, Q.; Huang, J.; et al. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 8, p. 3341–3348, 2011.
- [14] Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants

and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

[15] Sharma, P.K.; Wankat, P.C. Solvent recovery by steam-less carbon adsorption processes. **AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings**, p. 11602–11613, 2009.

[16] Homem, V.; Santos, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 2011.

[17] Firak, D.S.; Orth, E.S.; et al. Unraveling the sigmoidal profiles in Fenton catalysis: Toward mechanistic elucidation. **Journal of Catalysis**, v. 361, p. 214–221, 2018.

[18] Mirzaei, A.; Chen, Z.; et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

[19] Santos, A.; Firak, D.S.; et al. Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties. **Chemosphere**, v. 207, p. 154–161, 2018.

[20] Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

[21] Lima, V.N.; Rodrigues, C.S.D.; et al. Insights into real industrial wastewater treatment by Fenton's oxidation in gas bubbling reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 265, n. March, p. 110501, 2020.

[22] Ike, I.A.; Linden, K.G.; et al. Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, n. January, p. 651–669, 2018.

[23] Antoniou, M.G.; la Cruz, A.A. de; et al. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e- transfer mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 3–4, p. 290–298, 2010.

[24] Deng, Y.; Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.

[25] Reichert, J.S.; McNeight, S.A.; et al. Determination of Hydrogen Peroxide and Some Related Peroxygen Compounds. **Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition**, v. 11, n. 4, p. 194–197, 1939.

[26] Zhou, Y.; Xiang, Y.; et al. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 359, n. July, p. 396–407, 2018.

[27] Waldemer, R.H.; Tratnyek, P.G.; et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 1010–1015, 2007.

[28] Waclawek, S.; Lutze, H. V.; et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater

treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. June, p. 44–62, 2017.

[29] Ma, J.; Li, H.; et al. Changes in activation energy and kinetics of heat-activated persulfate oxidation of phenol in response to changes in pH and temperature. **Chemosphere**, v. 189, p. 86–93, 2017.

[30] Lee, Y.; Lo, S.; et al. Decomposition of perfluorooctanoic acid by microwave-activated persulfate: Effects of temperature, pH, and chloride ions. **Frontiers of Environmental Science and Engineering in China**, v. 6, n. 1, p. 17–25, 2012.

[31] Heidt, L.J. The photolysis of persulfate. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 5, p. 297–302, 1942.

[32] Yang, Q.; Ma, Y.; et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. July, p. 122149, 2019.

[33] Gogoi, J.; Choudhury, A.D.; et al. Graphene oxide clay nanocomposite as an efficient photo-catalyst for degradation of cationic dye. **Materials Chemistry and Physics**, v. 232, n. May, p. 438–445, 2019.

[34] Stets, S.; Amaral, B. do; et al. Antituberculosis drugs degradation by UV-based advanced oxidation processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 26–33, 2018.

[35] Acero, J.L.; Benítez, F.J.; et al. Degradation of selected emerging contaminants by UV-activated persulfate: Kinetics and influence of matrix constituents. **Separation and Purification Technology**, v. 201, n. February, p. 41–50, 2018.

[36] Rastogi, A.; Al-Abed, S.R.; et al. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 684–694, 2009.

[37] Fordham, J.W.L.; Leverne Williams, H. The Persulfate-Iron(II) Initiator System for Free Radical Polymerizations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 10, p. 4855–4859, 1951.

[38] Oh, S.Y.; Kim, H.W.; et al. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 346–351, 2009.

[39] Xiao, S.; Cheng, M.; et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. **Chemical Engineering Journal**, n. October, p. 123265, 2019.

[40] Adewuyi, Y.G.; Khan, M.A. Nitric oxide removal by combined persulfate and ferrous-EDTA reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 575–587, 2015.

[41] Han, D.; Wan, J.; et al. Enhanced decolorization of Orange G in a Fe(II)-EDDS activated persulfate process by accelerating the regeneration of ferrous iron with hydroxylamine. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 316–323, 2014.

- [42] Wu, X.; Gu, X.; et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 585–592, 2014.
- [43] Dong, H.; Qiang, Z.; et al. Accelerated degradation of iopamidol in iron activated persulfate systems: Roles of complexing agents. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 288–295, 2017.
- [44] Harris, D.C. **Quantitative Chemical Analysis**. 2010.
- [45] Smith, R.M.; Martell, A.E.; et al. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. **NIST Standard Reference Database 46**, n. Version 8.0, p. National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, 2004.
- [46] Yang, H.; Zhuang, S.; et al. Competitive reactions of hydroxyl and sulfate radicals with sulfonamides in $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system: Reaction kinetics, degradation mechanism and acute toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, n. October 2017, p. 32–41, 2018.
- [47] Devi, P.; Das, U.; et al. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 643–657, 2016.
- [48] Matzek, L.W.; Carter, K.E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. **Chemosphere**, v. 151, p. 178–188, 2016.
- [49] Wang, J.; Wang, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. November 2017, p. 1502–1517, 2018.
- [50] Aimer, Y.; Benali, O.; et al. Study of the degradation of an organophosphorus pesticide using electrogenerated hydroxyl radicals or heat-activated persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 208, n. February 2018, p. 27–33, 2019.
- [51] Fu, Y.; Gao, X.; et al. Degradation of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs by UV/persulfate: Degradation mechanisms, efficiency in effluents disposal. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, n. June 2018, p. 1032–1041, 2019.
- [52] Lin, X.; Ma, Y.; et al. Efficient degradation of Orange G with persulfate activated by recyclable FeMoO_4 . **Chemosphere**, v. 214, p. 642–650, 2019.
- [53] Shang, W.; Dong, Z.; et al. Degradation of diatrizoate in water by Fe(II) -activated persulfate oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, n. July 2018, p. 1333–1344, 2019.
- [54] Kusic, H.; Peternel, I.; et al. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 109–121, 2011.
- [55] Lucas, M.S.; Tavares, P.B.; et al. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO_2 -coated magnetic nanoparticles. v. 209, p. 116–121, 2013.
- [56] Ferreira, L.C.; Lucas, M.S.; et al. Journal of Environmental Chemical Engineering

Photocatalytic oxidation of Reactive Black 5 with UV-A LEDs. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 1, p. 109–114, 2016.

[57] Monteagudo, J.M.; Durán, A.; et al. In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 120–129, 2015.

[58] Dobosy, P.; Vizsolyi, C.É.; et al. Comparative study of ferrate and thermally activated persulfate treatments for removal of mono- and dichlorobenzenes from groundwater. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 61–66, 2018.

[59] Li, J.; Wang, L.; et al. A combo system consisting of simultaneous persulfate recirculation and alternating current electrical resistance heating for the implementation of heat activated persulfate ISCO.pdf. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123803, 2020.

[60] Santos, A.; Fernandez, J.; et al. Abatement of chlorinated compounds in groundwater contaminated by HCH wastes using ISCO with alkali activated persulfate. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 1070–1077, 2018.

[61] Jiang, F.; Li, Y.; et al. Enhanced degradation of monochlorobenzene in groundwater by ferrous iron/persulfate process with cysteine. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, n. July 2019, p. 124048, 2020.

[62] Rodríguez, S.; Lorenzo, D.; et al. Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and $\text{Fe}(\text{II})$. **Journal of Environmental Management**, v. 255, n. August 2019, p. 109926, 2020.

[63] Wang, S.; Wu, J.; et al. Removal of acetaminophen in the Fe^{2+} /persulfate system: Kinetic model and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. May 2018, p. 1091–1100, 2019.

[64] Raza, W.; Lee, J.; et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 1–18, 2019.

[65] Rawat, D.; Sharma, R.S.; et al. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. June 2017, p. 528–537, 2018.

[66] Billany, M.R.; Khatib, K.; et al. Alcohols and ethanolamines as hydroxyl radical scavengers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 137, n. 2, p. 143–147, 1996.

[67] Neta, P.; Huie, R.E.; et al. Rate Constants for Reactions of Aliphatic Carbon-Centered Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 1027, n. September 1987, 1988.

[68] Buxton, G. V.; Greenstock, C.L.; et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988.

[69] Weil, J.A.; Bolton, J.R. **Electron Paramagnetic Resonance - Elementary Theory and Practical Applications**. 1937.

- [70] Roessler, M.M.; Salvadori, E. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 8, p. 2534–2553, 2018.
- [71] Liang, C.; Huang, C.F.; et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1540–1543, 2008.
- [72] BRASIL RDC N. 166, de 25 de Julho de 2017,. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, v. 2017, p. 1–21, 2017.
- [73] Milh, H.; Schoenaers, B.; et al. Degradation of sulfamethoxazole by heat-activated persulfate oxidation: Elucidation of the degradation mechanism and influence of process parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. July 2019, p. 122234, 2020.
- [74] Gao, L.; Mao, Q.; et al. Experimental and theoretical insights into kinetics and mechanisms of hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of sulfamethoxazole: Similarities and differences. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113795, 2020.
- [75] Lucas, M.S.; Peres, J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.
- [76] Soltani, T.; Entezari, M.H. Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 5, p. 1245–1253, 2013.
- [77] Jager, D.; Kupka, D.; et al. Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation. **Chemosphere**, v. 190, p. 405–416, 2018.
- [78] Bhaumik, M.; Maity, A.; et al. Synthesis and characterization of Fe₀/TiO₂ nanocomposites for ultrasound assisted enhanced catalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 506, p. 403–414, 2017.
- [79] Liang, C.; Wang, Z.S.; et al. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. **Chemosphere**, v. 66, n. 1, p. 106–113, 2007.
- [80] Zalibera, M.; Rapta, P.; et al. Thermal generation of stable SO₄⁻ spin trap adducts with super-hyperfine structure in their EPR spectra: An alternative EPR spin trapping assay for radical scavenging capacity determination in dimethylsulphoxide. **Free Radical Research**, v. 43, n. 5, p. 457–469, 2009.
- [81] Schneider, J.T.; Firak, D.S.; et al. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, 2020.
- [82] Chen, M.; Xu, H.; et al. Mechanism of heterogeneous activation of persulfate with FeOCl under visible light irradiation. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 21, p. 3540–3548, 2018.
- [83] Sabri, M.; Habibi-Yangjeh, A.; et al. Activation of persulfate ions by TiO₂/carbon dots nanocomposite under visible light for photocatalytic degradations of organic contaminants. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 13, p. 12510–12522, 2019.
- [84] Li, W.; Patton, S.; et al. UV Photolysis of Chloramine and Persulfate for 1,4-Dioxane

Removal in Reverse-Osmosis Permeate for Potable Water Reuse. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 11, p. 6417–6425, 2018.

[85] Xiao, S.; Cheng, M.; et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, n. July 2019, p. 123265, 2020.

[86] Zou, J.; Ma, J.; et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 20, p. 11685–11691, 2013.

[87] Xia, D.; Yin, R.; et al. Natural magnetic pyrrhotite as a high-Efficient persulfate activator for micropollutants degradation: Radicals identification and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 435–444, 2017.

[88] Kang, Y.G.; Chi Vu, H.; et al. Fe(III) adsorption on graphene oxide: A low-cost and simple modification method for persulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, n. September 2019, p. 124012, 2020.

[89] Bu, L.; Shi, Z.; et al. Modeling of Fe(II)-activated persulfate oxidation using atrazine as a target contaminant. **Separation and Purification Technology**, v. 169, p. 59–65, 2016.